KOLLOIDFORSCHUNG IN EINZELDARSTELLUNGEN

UNTER MITARBEIT VON

H AMBRONN-JENA † W. BACHMANN-HANNOVER · M BILTZ-BERLIN-DAHLEM · P. DEBYE-LEIPZIG K. FAJANS-MÜNCHEN H FREUNDLICH-BERLIN-LICHTERFELDE · FR. HABER-BERLIN-DAHLEM · W. HÜCKEL-GÖTTINGEN G JANDER-GÖTTINGEN E JOËL-RERLIN P. KARRER-ZÜRICH R. LORENZ-FRANKFURT A M · A. LOTTERMOSER-DRESDEN SVEN ODÉN-STOCKHOLM A. DE GREGORIO ROCASOLANO-ZAROGOZA P SCHERRER-ZÜRICH · S P L. SÖRENSEN-KOPENHAGEN J. VOIGT-GÖTTINGEN G. WIEGNER-ZÜRICH · R WINTGEN-KÖLN UND ANDEREN MITARBEITERN GEMEINSAM MIT E. HÜCKEL-ZÜRICH UND P. A. THIESSEN-GÖTTINGEN

HERAUSGEGEBEN

VON

RICHARD ZSIGMONDY

GÖTTINGEN

LEIPZIG 1929

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

DAS KOLLOIDE SILBER

SEINE DARSTELLUNG UND SEINE VERWENDUNG IN BIOLOGIE UND MEDIZIN

VON

J. VOIGT
GÖTTINGEN

MIT 2 KURVEN UND 5 ABBILDUNGEN
IM TEXT

LEIPZIG 1929
AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

DEM
ANDENKEN PAUL EHRLICHS
GEWIDMET

Vorwort des Verfassers.

Die Vorarbeiten, aus denen sich diese Monographie entwickelt hat, gehen bis in das Jahr 1911 zurück, es handelte sich damals um Versuche, mit Hilfe des Kollargols Aufklärung über den Kolloidstoffwechsel in der Plazenta zu gewinnen. Das Kollargol erwies sich bald für diese Zwecke als nicht geeignet, doch führten diese Versuche dazu, die in der praktischen Medizin vielfach verwendeten Handelspräparate von geschütztem kolloidem Silber genauer zu studieren, deren Wirkung damals gerade stark umstritten war.

Diesen Untersuchungen brachte PAUL EHRLICH ein freundliches Interesse entgegen und regte an, die Verteilung des kolloiden Silbers im Organismus mit Hilfe der von mir ausgearbeiteten Methode der Dunkelfelduntersuchung von Gewebsschnitten systematisch zu studieren. Im Herbst 1913 waren diese Untersuchungen soweit fortgeschritten, daß ich den Plan faßte, die Ergebnisse in einer Monographie bekannt zu geben, deren Verlag die Firma Julius Springer übernehmen wollte. Die Widmung dieser Monographie nahm PAUL EHRLICH in einem Brief vom 27. Januar 1914 an.

Der Krieg hat die Fertigstellung dieser Monographie verhindert und ich habe meine Beobachtungen in einer Reihe von Einzelaufsätzen mitgeteilt. Später erschien mir eine Veröffentlichung meines Materials ohne Berücksichtigung des kolloiden Silbers als solchen nicht ratsam. Orientierende Versuche im Institut für anorganische Chemie in Göttingen führten zu einem eingehenden Studium der Materie, das dann RICHARD ZSIGMONDY veranlaßte, mir die Bearbeitung dieses Bandes seiner Monographienreihe zu übertragen. Mit der Widmung erfülle ich eine Dankespflicht gegen den vorbildlichen Forscher und freundlichen Berater PAUL EHRLICH.

Göttingen im Januar 1929.

J. VOIGT

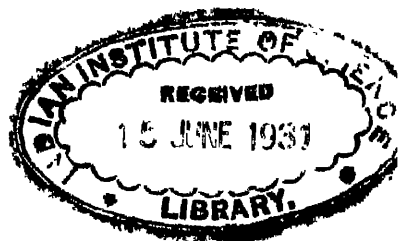
Einführung des Herausgebers.

Nachdem das „kolloide Gold" als Prototyp eines kolloiden Edelmetalles ausfuhrlich in monographischer Form dargestellt worden ist, könnte man nach der Berechtigung fragen, nunmehr uber das kolloide Silber ebenfalls eine spezielle Monographie herauszugeben. Dennoch gibt es dafur gute Grunde

Das kolloide Silber folgt in mancher Beziehung in seinem Verhalten dem kolloiden Golde In anderer Richtung weicht es aber infolge seiner größeren Reaktionsfähigkeit erheblich von den Eigenschaften des kolloiden Goldes ab Gerade auf Grund dieser Eigenschaften aber ist es besonders wichtig geworden fur biologische und vor allem medizinische Verwendung die weit uber die der anderen kolloiden Metalle hinausgeht Unter Berucksichtigung dieser Umstande erscheint es als durchaus wunschenswert, das kolloide Silber von einem der besten Kenner der vorliegenden Materie ausfuhrlich behandeln zu lassen unter besonderer Berucksichtigung der medizinischen Anwendungen Der Verfasser hat es sich zur Aufgabe gemacht die vielfach verstreute und in der Darstellung inhomogene Literatur zu sammeln und unter gemeinsamen Gesichtspunkten kritisch zu ordnen Man darf mit Fug und Recht annehmen, daß damit vor allem den Biologen und Medizinern ein großer Dienst geleistet wird. Da der Verfasser daruberhinaus auch eine Reihe neuer Verfahren zur Herstellung definierter und reproduzierbarer Silberhydrosole geschaffen hat, bietet das Werk auch dem Kolloidchemiker Neues dar.

R. Zsigmondy

Inhaltsübersicht.

		Seite
Einleitung		1
I. Kapitel	Historisches	7
II. Kapitel	Herstellung kolloiden Silbers durch elektrische Zerstäubung	13
III. Kapitel	Solbildung durch Bestrahlung	16
IV. Kapitel	Darstellung von kolloidem Silber durch Reduktion	21
V. Kapitel	Keimmethode	31
VI. Kapitel	Einfluß von Fremdstoffen auf die Solbildung	45
VII. Kapitel	Geschütztes kolloides Silber	52
VIII. Kapitel	Silberpurpur	61
IX. Kapitel	Physikalisches	63
X. Kapitel	Farbe der Hydrosole	67
XI. Kapitel	Koagulation des kolloiden Silbers	77
XII. Kapitel	Organosole	86
XIII. Kapitel	Medizinisch-Biologisches	88
XIV. Kapitel	Schädigungen durch kolloides Silber	110
XV. Kapitel	Pharmakologische Prüfung der Silbersole	119
Literaturübersicht		130
Verzeichnis der im Text erwähnten Autoren		159
Sachverzeichnis		161

Einleitung.

Neben den vom Herausgeber in der Vorrede zu dem ersten Bande dieser Einzeldarstellungen ausgesprochenen Absichten beim Organisieren dieser Sammlung haben sich ganz von selbst einzelne Bände gewissermaßen noch besondere Aufgaben gestellt, mit denen sie sich weniger an den reinen Kolloidchemiker wenden, als an den Biologen und Mediziner. Die Darstellung des kolloiden Goldes von ZSIGMONDY und THIESSEN führt in die kolloidchemischen Gedankengänge und Arbeitsweise ein. Hier wird in überzeugender Weise gezeigt, daß ein ersprießliches kolloidchemisches Arbeiten nur bei allergrößter Sauberkeit und peinlichster Beobachtung aller Vorschriften möglich ist, daß dann aber auch jederzeit reproduzierbare Resultate zu erzielen sind. Dabei spielt natürlich der Umstand eine große Rolle, daß ein vorschriftsmäßig hergestelltes Goldhydrosol sich auch ohne Schutzkolloid längere Zeit unverändert hält. Wir können also beim kolloiden Gold von einer weitgehenden Reinheit sprechen, und diese ermöglicht uns seine Verwendung zur Erforschung von organischen Kolloiden durch Bestimmen von Goldzahl, Umschlagszahl und anderen Werten. Im zweiten Bande wird die Verwendung des kolloiden Goldes in dieser Richtung auf dem Gebiete der Biologie und Medizin im besonderen behandelt. Der vorliegende Band beschäftigt sich mit dem kolloiden Silber, das den Biologen und Mediziner vielleicht z. Z. mehr interessiert, als den Kolloidchemiker, der — von seinem Standpunkt nicht mit Unrecht — das kolloide Silber als ein oft nicht ganz reines Präparat ansieht.

Das kolloide Silber ist in vieler Hinsicht als ein Gegenstück zum kolloiden Gold zu bezeichnen. Läßt sich kolloides Gold bei Beachtung der Vorschriften jederzeit rein herstellen und ohne irgendein Schutzkolloid längere Zeit unverändert auf-

bewahren, so enthalten auch die besten der Silberhydrosole — die nicht in kürzester Zeit ausflocken — reichlich kristalloide Beimengungen. Haben wir beim kolloiden Gold die charakteristische rote Farbe mit ihren feinen Abstufungen, für die im ersten Bande allgemeingültige Erklärungen gegeben worden sind, so finden wir beim kolloiden Silber eine solche Einheitlichkeit nicht und suchen vergebens nach einer in jeder Hinsicht befriedigenden Erklärung. Kolloides Gold ist praktisch unlöslich, und kommt für therapeutische Zwecke eben aus diesem Grunde kaum in Frage, ist jedoch gerade deshalb für Untersuchungszwecke mannigfacher Art hervorragend geeignet. Das kolloide Silber verdankt umgekehrt seine ausgedehnte therapeutische Verwendung dem Umstande, daß es im Organismus verhältnismäßig leicht in Lösung geht. So wendet sich dieses Bändchen denn auch vielleicht noch mehr an die Mediziner und Biologen, als das grundlegende erste. Nach einer niedrig gehaltenen Schätzung finden sich allein in deutschen Zeitschriften 13—1400 Veröffentlichungen über kolloides Silber von ärztlicher Seite[1]. Die in ausländischen medizinischen Zeitschriften abgedruckten Mitteilungen darüber haben ebenfalls eine geradezu erdrückende Zahl erreicht. Es muß aber gesagt werden, daß die Mehrzahl dieser Publikationen uns für die *Kenntnis* des kolloiden Silbers nichts Neues bringt; dafür ist aber die Zahl derjenigen Mitteilungen nicht gering, welche eine vom kolloidchemischen Standpunkt falsche Einstellung verraten.

Aus diesen Gründen läßt es sich nicht umgehen, in diesem Bande auf gewisse kolloidchemische Einzelheiten einzugehen, die dem Kolloidchemiker überflüssig erscheinen würden, die aber dem Biologen und Mediziner doch nicht soweit vertraut sind, daß man sie ohne weiteres als bekannt voraussetzen dürfte.

Die Anordnung des Stoffs wird im wesentlichen aus dem ersten Bande übernommen werden, das Verhältnis der einzelnen Abschnitte zu einander wird aber von dem dort beobachteten verschieden sein. Das kolloide Gold hat sich durch seine Reinheit und Haltbarkeit für kolloidchemische Unter-

suchungen als besonders geeigneter Vertreter der hydrophoben Metallkolloide erwiesen. Dementsprechend nimmt dieses Gebiet im ersten Bande einen erheblichen Raum ein. Beim kolloiden Silber liegen die Verhältnisse aber so, daß ein geeignetes Ausgangsmaterial für exakte Untersuchungen fehlte. Die bisher nach den verschiedenen Verfahren gewonnenen schutzkolloidfreien Silberhydrosole sind mit den guten Goldhydrosolen gar nicht zu vergleichen, denn ihre Submikronen sind keineswegs einheitlich geformt, die Farbe der Silberhydrosole schwankt zwischen recht verschiedenen Farbtönen und es gelang nicht einmal, stets ein Silbersol von bestimmten Eigenschaften herzustellen. Wenn es in letzter Zeit VOIGT mit seinen Mitarbeitern gelungen ist, Verfahren zur Darstellung einwandfreier gleichteiliger Silbersole von bestimmter Teilchengröße — ähnlich dem Formolgold nach der Keimmethode (Bd. I, S. 60/62) — auszuarbeiten, so fehlen doch noch fast alle kolloidchemischen Untersuchungen an diesem Material. Aus diesem Grunde enthält dieser Band weniger ausgewertetes Tatsachenmaterial, als es bei dem kolloiden Gold möglich war. Daß er aber durch die neuen Beobachtungen ein reiches Arbeitsfeld eröffnet, wird dafür vielleicht entschädigen.

Finden wir also verhältnismäßig wenig Untersuchungen, die mit reinem, schutzkolloidfreiem Silbersol ausgeführt sind, so beansprucht das geschützte kolloide Silber erheblich mehr Raum, als das geschützte kolloide Gold, denn die meisten Untersuchungen über kolloides Silber sind mit Präparaten dieser Art angestellt worden (LEA'sches Silber). Dazu kommt noch, daß kolloides geschütztes Silber seit etwa 30 Jahren zu therapeutischen Zwecken verwendet und in den verschiedensten Formen fabrikatorisch hergestellt wird. Überblicken wir die bisher veröffentlichten Untersuchungen an diesem Material, so muß man immer wieder feststellen, daß die Autoren die Tatsache nicht genügend hervorheben, daß mit einem g e s c h ü t z t e n kolloiden Silber gearbeitet worden ist. Es wird später bei der Besprechung des geschützten kolloiden Silbers auf die tiefgehende Verschiedenheit zwischen geschütztem und schutzkolloidfreiem Silberhydrosol eingegan-

gen werden, doch muß schon hier betont werden, daß Versuche mit geschutzten Silberpraparaten nur in den seltensten Fallen Aufschlusse uber die Eigenschaften des Silbers geben Diese weitgehende Beeinflussung des kolloiden Silbers durch organische Kolloide gibt Veranlassung, an dieser Stelle einen Punkt zur Sprache zu bringen, der beim Arbeiten mit kolloiden Metallen von grundlegender Bedeutung zu sein scheint

Soll man die Metallhydrosole, die ohne ein Schutzkolloid hergestellt werden, durch Dialyse von den kristalloiden Beimengungen reinigen? Geht man bei der Bereitung der Metallhydrosole von dem Gedanken aus, ein Verfahren zu wahlen, das möglichst fremde Ionen uberhaupt nicht, oder doch in verschwindend geringer Menge in dem Sol auftreten läßt, so durfte sich eine Dialyse im allgemeinen erubrigen Wir besitzen z. Z. kein Material, welches, als semipermeable Membran verwendet, nicht seinerseits irgendwelche Stoffe an die zu reinigende Flussigkeit abgabe. J HEUMANN[1]) hat erst neuerdings wieder den Beweis erbracht, daß es einstweilen nicht möglich ist, die z. Z verwendeten Dialysiermembranen selber so zu reinigen, daß sie keinerlei Stoffe mehr abgeben Berucksichtigt man nun, daß sich hierunter verschiedene hydrophile Kolloide befinden, die auf das zu dialysierende Hydrosol schutzend oder fallend einwirken können, so erscheint der durch Dialyse erzielte Erfolg nicht restlos befriedigend Erwägt man, daß ein bestimmter geringer Elektrolytgehalt für die Beständigkeit eines ungeschützten Metallhydrosols ohnehin erforderlich ist, so wird man den geringen Beimengungen, welche es von der Herstellung her enthält, keine ausschlaggebende Bedeutung als Verunreinigung beimessen. Jedenfalls dürften sie den Charakter des Hydrosols erheblich weniger beeinflussen, als die Anwesenheit von sehr geringen Mengen hydrophiler Kolloide (Vgl. hierzu Bd I, Kap 31—35!) Aus diesen Gründen wird im Institut fur anorganische Chemie in Göttingen von

[1]) HEUMANN, Inaug.-Diss. Göttingen 1926

einer Dialyse der ungeschützten Metallhydrosole Abstand genommen, falls nicht besondere Problemstellung eine solche wünschenswert macht, wobei man sich stets vergegenwärtigt, daß man hierdurch nur eine Beimengung beseitigt, indem man eine andere dafür eintauscht. Daß die Verhältnisse bei geschützten Solen ganz andere sind als bei reinen, braucht wohl nicht besonders betont zu werden.

Es dürfte vielleicht nicht überflüssig sein, einige der wichtigsten Tatsachen zur Charakterisierung der kolloiden Metalle ins Gedächtnis zurückzurufen, damit auch der mit den kolloidchemischen Fragen weniger vertraute Leser ohne weiteres die richtige Einstellung bekommt. Als kolloid bezeichnen wir Metalle dann, wenn sie sich in einem anderen Medium fein verteilt finden, und zwar ist im allgemeinen als obere Grenze der Partikel ein Lineardurchmesser von weniger als 0,001 mm anzunehmen (vergl. Kolloidchemie v. Zsigmondy, V. Aufl., S. 16 u. R. Zsigmondy. Zur Erkenntnis der Kolloide. Jena 1905, S. 122 u. f.) Unterhalb dieses Maßes haben die Teilchen innerhalb gewisser Abstufungen die Eigenschaften, welche eben für den kolloiden Zustand charakteristisch sind, oberhalb desselben verschwinden diese allmählich. Der Lineardurchmesser von 0,001 mm bezeichnet auch etwa die Grenze der Möglichkeit, ein Partikelchen mit Hilfe eines Mikroskopes (Ölimmersion!) unter Benutzung von monochromatischem, blauen Licht bildmäßig wahrzunehmen. Teilchen von geringerem Lineardurchmesser können überhaupt nicht bildmäßig wahrgenommen werden. Daran kann auch das Ultramikroskop nichts ändern, daß Körper mit einem Lineardurchmesser von weniger als einer halben Wellenlänge des Lichtes nicht in ihrer besonderen Form, d. h. bildmäßig wahrgenommen werden können.

Wenn es sich um den Nachweis von Körpern handelt, deren Brechungsindices erheblich von denen des sie umgebenden Mediums abweichen, so haben wir durch die Untersuchung im Dunkelfeld ein Mittel, welches, je nach dem zu untersuchenden Material, uns gestattet, unsere Beobachtungen über diese Grenze hinaus auszudehnen. Derartige Partikeln beugen

auffallendes Licht seitlich ab und erscheinen so selber leuchtend. Während gröbere Teile, die eben an der Grenze der Sichtbarkeit im durchfallenden Licht sind, in ihren Abmessungen noch richtig wahrnehmbar sind, erkennen wir noch kleinere nur noch als Beugungsscheibchen. Während uns der Paraboloidkondensor von ZEISS, der Spiegelkondensor von REICHERT und der von LEITZ doch nur verhältnismäßig größere Partikelchen wahrnehmbar machen, so führt uns der Kardioidkondensor von ZEISS oder gar das neue Kardioidultramikroskop schon einen großen Schritt weiter in der Wahrnehmung sehr feiner Teilchen. Es darf aber nicht verschwiegen werden, daß beide sehr empfindliche Instrumente sind und neben peinlichster Sauberkeit auch ein ganz besonders vorsichtiges Arbeiten verlangen. Das ideale Instrument für die Beobachtung kolloider Metalle ist und bleibt das Ultramikroskop, welches besonders in der Form des Immersionsultramikroskopes unter Verwendung eines Heliostaten es ermöglicht, Metallteilchen bis herab zu einem Lineardurchmesser von etwa 0,000 004 mm zu beobachten. Dabei sei aber daran erinnert, daß ein Arbeiten mit dem Ultramikroskop von vornherein ein Verzichten auf bildmäßiges Sehen mit sich bringt, über die Formen der Submikronen gibt uns die ultramikroskopische Untersuchung direkt gar keinen, über ihre Größe jedoch immerhin annähernd Aufschluß. Die eingehende Besprechung der Ultramikroskopie, ihrer Technik und der Deutung so erhobener Befunde ist einem besonderen Bande dieser Sammlung vorbehalten.

Literaturnachweise:

1. SIEDENTOPF u. ZSIGMONDY. Ann. d. Physik (4) 10. 1. 1903.
2. SIEDENTOPF. Verh. physik. Ges. 12. 6. 1910.
3. ZSIGMONDY. Phys. Ztschr. 14. 975. 1913.
4. ZSIGMONDY u. BACHMANN. Koll. Ztschr. 14. 281. 1914.

Kapitel I

Historisches.

The Svedberg[1]) hat in seinem Buch „Die Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe" in dem geschichtlichen Teil eine so glücklich formulierte und zugleich umfassende Übersicht darüber gegeben, was an früheren Arbeiten bemerkenswert ist, daß die Gefahr nahe liegt, bei einer erneuten Zusammenstellung ihn zu kopieren. Diese Gefahr ist um so größer, als eine Erweiterung unserer Kenntnisse in dieser Richtung kaum zu verzeichnen ist. Ist also seinem historischen Überblick kaum etwas hinzuzufügen, so kann die Aufgabe hier m. E. nur in der Weise gelöst werden, daß sich die Zusammenstellung auf das beschränkt, was noch heute von besonderer Bedeutung erscheint. Die Verwendung des Silbers in der Glasmalerei ist seit etwa 1360 (Kathedrale von Limoges) bekannt und gehört ebenso wie die Herstellung von farbigen Gläsern in das Kapitel Pyrosole, das von anderer Seite bearbeitet wurde. Heinrich Rose[2]) (1828) leitete Phosphorwasserstoff durch Lösungen von Silbersalzen und erhielt einen braunen, ziemlich voluminösen Niederschlag, von dem ziemlich viel in der Flüssigkeit aufgelöst schien. „Der braune Niederschlag, der im Äußeren keine Ähnlichkeit mit ‚regulinischem' Silber hat, ist in der Tat nichts anderes, als feinzerteiltes Silber; er enthält keine Spur von Phosphor. Filtriert man den braunen Niederschlag sehr bald, ohne ihn lange absitzen zu lassen — mit anderen Worten also ‚das Hydrosol', — so läuft die Flüssigkeit braun durchs Papier." Wir haben hier die erste Nachricht von der Herstellung eines

---

[1]) The Svedberg, Die Methoden zur Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe. Dresden 1909. Verlag von Theodor Steinkopff.

[2]) Rose, H. (Über das Verhalten . .). Ann. d. Physik u. Chemie (2) Bd 14, S 183 1828.

kolloiden Silbers und zugleich die richtige Erkenntnis, daß es sich um ein reines metallisches Silber handelt In der Folgezeit wurde diese ubersehen resp vernachlässigt, denn nun erscheint das Silberoxydul auf der Bildflache, solbald ein Chemiker durch irgendein Reduktionsverfahren ein kolloides Silber erhalten hat Es ist dabei zu bemerken, daß gerade WÖHLER[1]) von dem Silberoxydul nicht loskommen kann, obschon er 1839 uber sein kolloides Silber schreibt „Seinem Verhalten nach könnte es — ein in dem Abscheidungsmoment entstandenes inniges Gemenge von Silberoxyd und metallischem Silber sein!" Wie richtig diese Anschauung war, wissen wir heute, wo es uns bekannt ist, daß eine geringe Menge von Silberverbindungen fur die Beständigkeit von Silberhydrosolen wichtig ist

Die Veröffentlichungen von v BIBRA[2]) und anderen, welche das kolloide Silber als Silberoxydul ansprachen, können hier außer Betracht bleiben, da sie auf dem Wege zur Erkenntnis des kolloiden Silbers uns nicht fördern, dagegen sei auf die grundlegende Arbeit von FARADAY[3]) aus dem Jahre 1856 hingewiesen, die viel zu wenig bekannt ist Neben dem Gold, dem der Hauptanteil dieser Veröffentlichung gewidmet ist, hat FARADAY auch eine ganze Anzahl anderer Metalle in den Rahmen seiner Untersuchungen einbezogen. So finden sich auch uber das Silber eine Reihe von interessanten Angaben, z B unter dem Titel. Films of Gold (and other metals) by Phosphorus, Hydrogen and other· „a solution of the nitrate gave films showing the concentric rings; the light transmitted by the thinner parts was of a warm brown, or sepia tin, the film becomes very loose and mossy in the thicker parts and is wanting in adherence; pressure brings out the full metallic lustre in every

[1]) WÖHLER, F, Ann. d Pharm, Bd 30 I. 1839, Journ. f prakt Chem 18, S 182 1839, Ann d Physik u Chemie (2) 46, S. 629 1839.

[2]) v BIBRA, Journ f prakt Chemie (2) Bd 12, S. 39. 1875, Ber Dtsch Chem. Ges Bd. 8, S 741

[3]) FARADAY, M, Phil. Trans 1857, S 145—182 1857. Received nov 15 1856, Phil. Mag. (4) Bd 14, S. 407—417, 512—539 1857 (liegt inzwischen in einer Übersetzung vor als Band Nr. 214 der Sammlung OSTWALD's Klassiker der exakten Wissenschaften Leipz Akadem Verlagsgesellschaft.

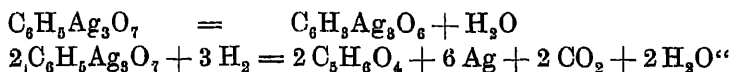
part, and the thin places converts the colour from brown to blue, being in that respect like the result with pale gold-leaf, in which the silver present dominates over the colour of the gold I do not think there is phosphorus combined with the silver; I did not find any, and considering the surface action on metals which float as films between air and water, it seems improbable that it should be there.“ Nachdem FARADAY dann weiter eine Anzahl von Reduktionsmitteln mitgeteilt hat, schildert er Untersuchungen von „deposits on glas obtained by electric deflagration“ im polarisierten Licht und berichtet kurz über das Silber „Silver deflagrations, either in air or hydrogen, gave depolarizing results like those with gold Silver films also gave excellent results of the like kind A thin pale brown film was much better than a thicker one “

Die nachsten, welche uns auf dem Wege zur Erkenntnis des kolloiden Silbers ein Stuck vorwarts brachten, sind NEWBURY[1]), BAILEY und FOWLER[2]) SPENCER NEWBURY erhielt bei seinen Versuchen, das Silbersuboxyd und -subzitrat herzustellen, ein Präparat, dessen Zusammensetzung offenbar nicht gleichmaßig war und im Wasserstoffstrom statt der theoretisch geforderten Gewichtszunahme einen Gewichtsverlust von 2 bis 6 % aufwies „On treating the product with water a solution resulted which was red by transmitted light, but invariably grey and cloudy by reflected light It seems to me highly probable that this red colour is caused by finely divided silver “ Er schließt seine Mitteilung mit den Worten· „— — seem to me to indicate that the reaction in question consists in the separation of silver and decomposition of citric acid, rather than in the formation of silver subcitrate “ Aus den Veröffentlichungen von BAILEY und FOWLER verdient besonders folgende Mitteilung unsere Beachtung. „From the results of our experiments, it would appear that, in the early stages, water alone is given off with the production of aconitic acid,

[1]) NEWBURY, L B., Chem News Bd 54, S 57 1886, Amer. Chem Journ Bd 8, S 196.

[2]) BAILEY UND FOWLER, Chem News Bd 55, S 185 u 263 1887, Journ. Chem Soc. Bd 51, S 416—420 1887.

and that the reaction then proceeds further and brings about a reduction of this acid, there can be but little doubt that by exposing the citrate to hydrogen sufficiently long, the insoluble residue would consist of metallic silver alone, thus

$$C_6H_5Ag_3O_7 = C_6H_3Ag_3O_6 + H_2O$$
$$2 C_6H_5Ag_3O_7 + 3 H_2 = 2 C_5H_6O_4 + 6 Ag + 2 CO_2 + 2 H_2O$$"

und uber die „portwine colour" schreiben sie „this colour seems to be due to very finely divided suspended matter." Diesen gewichtigen Ablehnungen der Existenz eines Silbersuboxydes stellt sich aus demselben Jahre eine Veröffentlichung von MUTHMANN [1]) an die Seite, welche noch einen bedeutenden Schritt weiter fuhrt, meiner Ansicht nach aber bei weitem nicht genugend gewürdigt wird

In seiner Mitteilung aus dem Jahre 1887 „Zur Frage der Silberoxydulverbindungen" berichtet MUTHMANN neben anderen Beobachtungen uber die Reduktion von Silberzitrat bei 100° C im Wasserstoffstrom, wenn er das Reduktionsprodukt mit Ammoniak behandelte, erhielte er eine vollkommen klare, intensiv rot gefarbte Flussigkeit, die schwach fluoreszierte „Der Zusatz einer Säure, sowie der irgendeines indifferenten Salzes — — bringt die rote Farbe momentan zum Verschwinden, es schlägt sich ein schwarzer Körper nieder — — der sich als metallisches Silber erwies" Unterwarf er die Flussigkeit der Dialyse, so ging, „wie zu erwarten, von der farbenden Substanz keine Spur durch die Membran" — Der Versuch wurde 5 Tage lang fortgesetzt, „— — im Dialysator hatte sich eine kleine Menge metallisches Silber abgesetzt, doch zeigte die zurückgebliebene Flussigkeit nach dem Filtrieren noch immer eine intensiv rote Farbe" Von besonderem Interesse durfte schließlich noch folgende Mitteilung sein. „Daß die Farbe indessen von einem suspendierten und nicht gelösten Körper herruhrt, beweist noch folgender Versuch. Die Flussigkeit wurde mit einer Lösung von Gummi arabicum versetzt — — fallte man dann das Gummi arabicum mit Alkohol so riß es das Silber mit nieder und nahm eine rötlich

---

[1]) MUTHMANN, Ber Dtsch. Chem. Ges, Bd 20, S. 983. 1887.

graue Farbe an; nach dem Absetzen war die überstehende Flüssigkeit gänzlich farblos Wurde dann der Alkohol abgegossen und das Gummi arabicum wieder in Wasser gelöst, so entstand von neuem eine durchsichtige, rote Solution von demselben Farbton, wie ihn die Flüssigkeit vorher hatte“ MUTHMANN kommt auf Grund seiner Beobachtungen zu dem Schlusse „Es beweisen diese Versuche zur Evidenz, daß das metallische Silber in scheinbar gelöstem Zustande erhalten werden kann“ usw Aus den angeführten Stellen dürfte hervorgehen, daß MUTHMANN das Verdienst zukommt, der richtigen Auffassung des kolloiden Silbers zuerst sehr nahe gekommen zu sein Leider hat er versäumt, unter Bezugnahme auf die Arbeiten von GRAHAM auf die Bedeutung seiner Feststellung hinzuweisen So konnte es kommen, daß CARLY LEA in seinen umfangreichen und ausführlichen Arbeiten davon keinerlei Kenntnis nahm und von einer allotropen Modifikation des Silbers sprach. Diese Veröffentlichungen werden uns noch mehrfach beschäftigen, denn sie enthalten eine ganze Reihe von sehr guten Vorschriften zur Herstellung von kolloidem Silber (siehe Herstellungsverfahren!) sowie interessante Versuche, eine allgemeingültige Erklärung für seine verschiedenartigen Farben zu finden Während nun PRANGE[1]), von CARLY LEAS Arbeiten ausgehend, durch seine Beobachtungen beim Dialysieren und Koagulieren des „allotropen“ Silbers dieses als kolloides erkennt und bezeichnet, finden wir in den Veröffentlichungen von SCHNEIDER[2]) nochmals die Ansicht vertreten, es könne sich hier um Silberoxydul handeln, weil er beim Ausfällen mit HCl wohl die Entstehung von AgCl, aber niemals die Entwicklung von H_2 oder O_2 beobachtete. Etwa zu derselben Zeit gab BREDIG[3]) seine Methode der Herstellung kolloider Edelmetalle (Platin, Gold und Silber) bekannt. Ein zwischen zwei Drähten aus einem der genannten Metalle unter

[1]) PRANGE, Rec des trav chim des Pays-Bas, Bd. 9, S. 121. 1890

[2]) SCHNEIDER, Ber Dtsch Chem. Ges. 24 2. S 3370 1891, ebenda 25. S 164 1892, ders Ztschr anorg Chem 7 1894

[3]) BREDIG, Ztschr f. Elektrochemie, Bd 7, S 161 1900, Anorganische Fermente Leipzig 1901

Wasser übergehender Gleichstrom erzeugte einen Lichtbogen, und dieser sprengte feine Metallpartikelchen von dem Draht ab, welche als kolloide Teilchen in dem Wasser zerteilt blieben. Nach diesem Verfahren wurden in der Folgezeit von verschiedenen Seiten Metallhydrosole hergestellt, welche aber alle sich als wenig haltbar und sehr ungleichförmig in bezug auf die Teilchengröße erwiesen. Erst die Verwendung des hochfrequenten Wechselstromes zum Zerstäuben durch THE SVEDBERG bot die Möglichkeit, Metallhydrosole von gleichmäßiger Teilchengröße darzustellen. — Um der Vollständigkeit willen sei noch erwähnt, daß bereits 1815 RUHLAND[1]) berichtete, daß er bei der Elektrolyse von Silbersalzen vorübergehend das Auftreten einer Braunfärbung um die Kathode beobachtet habe, KOHLSCHÜTTER[2]), BILLITZER[3]), NORDENSON[4]) und andere haben das Auftreten von kolloidem Silber bei der Elektrolyse dann weiter studiert und unter Beachtung gewisser Vorsichtsmaßregeln auch Silberhydrosole auf diesem Wege erhalten. Praktische Bedeutung hat diese Möglichkeit zur Gewinnung eines Silbersols einstweilen nicht bekommen; vielleicht hat das von THE SVEDBERG[5]) mitgeteilte Verfahren, den Strom in Alkohol zwischen zwei Silberelektroden übergehen zu lassen, eine Zukunft.

---

[1]) RUHLAND, Schweiz. Journ. f. Chemie u. Physik, Bd. 15, S. 411. 1815.
[2]) KOHLSCHÜTTER, Ztschr. f. Elektrochemie, Bd. 14, S. 49. 1908.
[3]) BILLITZER, J., Ber. Dtsch. Chem. Ges., Bd. 35, S. 1929. 1902.
[4]) NORDENSON, Kollchem. Beihefte, Bd. 7, S. 91 u. 110. 1915.
[5]) THE SVEDBERG, l. c.

KAPITEL II.

Herstellung kolloiden Silbers durch elektrische Zerstäubung.

In gleicher Weise wie Gold und viele andere Metalle kann wie bereits erwähnt auch Silber durch elektrische Zerstäubung in submikroskopische Partikel zerlegt werden. Über die verschiedenen Methoden hierzu gibt es eine nicht unbedeutende Literatur, die außer im 1. Bande dieser Sammlung sich besonders in dem Sammelwerk „Herstellung kolloider Lösungen anorganischer Stoffe" von THE SVEDBERG (Steinkopf, Dresden, 3. Auflage, S. 419—499) ausführlich behandelt findet. Über die bei der Zerstäubung sich abspielenden Vorgänge spricht sich u. a. KUTSCHEROW[1]) dahin aus, daß zunächst vorübergehend ein atomdisperser Zustand herbeigeführt werde, dem dann eine Kondensation folge. Den ersten Prozeß faßt er als physikalisch-(elektro-)chemisch auf, weil er bestimmt wurde durch das Material der Elektroden (Valenz der Elemente u. a.), ferner wohl auch durch die Natur des Mediums und der geforderten Elektrizitätsmengen (vgl. auch die Ausführungen von RAUSCH V. TRAUBENBERG[2])). ERRERA[3]) untersuchte die Dielektrizitätskonstante der kolloiden (Edel-)Metalle und erklärte die negative Ladung der Submikronen in durch Zerstäubung gewonnenen Hydrosolen dadurch, daß mit der erheblichen Vergrößerung der Oberfläche die Lösungstension dem Wasser gegenüber im Vergleich zu derjenigen der Edelmetallelektroden zunähme. Aus der Reihe von Arbeiten, die sich mit der Herstellung kolloiden Silbers durch elektrische Zerstäubung beschäftigen, seien nur einige erwähnt, die besonderes Interesse haben dürften. Die Untersuchungen von

---

1) KUTSCHEROW, Koll. Ztschr. 11, S. 165.

2) RAUSCH V. TRAUBENBERG, Physik. Ztschr. Bd. 13, S. 421. 1912.

3) ERRERA, Koll. Ztschr. Bd. 23, 1918.

HAMBURGER[1]) uber Zerstäubung von Silber im Hochvakuum sind mit einer sehr schönen Versuchsanordnung ausgefuhrt worden und durften wohl beim Studium der Farben des kolloiden Silbers Beachtung finden Auffallend erscheinen die Ergebnisse, die FÜRTH[2]) bei der Zerstaubung von Silberdrahten von 2—5 mm Querschnitt im gut abgedichteten Porzellantiegel erzielte Der Belag an den Gefäßwanden ließ sich mit Wasser aufnehmen und ergab ein goldbraunes Hydrosole bei der Betrachtung im Ultramikroskop enthielt dieses bunt, Teilchen von violetter bis gelber Farbe, daneben in geringer Anzahl orange und rot gefärbte Diese Ag-Hydrosole waren nach seiner Angabe haltbarer, als die durch Zerstäubung von Golddrahten gewonnenen Es liegt nahe, den Grund fur dieses Verhalten darin zu sehen, daß Silber erheblich weniger edel ist als Gold und deshalb mehr Verunreinigungen — wohl in erster Linie durch Silberoxyd — in das Hydrosol hineingelangen. In diesem Zusammenhang sei auf die Untersuchungen von REBIÈRE[3]) hingewiesen, welcher nach BREDIG[4]) elektrisch zerstaubtes kolloides Silber aus dem Hydrosol durch Kalzium- oder Bariumnitrat ausfallte und analysierte Aus 165,0 mg sorgfaltig gereinigtem Niederschlag erhielt er nur 160,5 mg metallisches Silber und sieht deshalb das BREDIGsche kolloide Silber als ein Gemenge von Ag und Ag_2O an, ein Teil des letzteren könnte an das Ag adsorbiert sein. Die sich in derselben Richtung bewegenden elektrotitrimetrischen Untersuchungen von TREADWELL[5]) und PAUL[6]) und ihren Schülern[7])

[1]) HAMBURGER, Koll Ztschr Bd. 23, S 918 1918

[2]) FÜRTH, Koll Ztschr Bd 22, S. 80 1921

[3]) REBIÈRE, Rev gen des Coll Bd 2, S 105 u. 139, Compt rend. de la Soc de Biol. Bd 154, S 1540

[4]) BREDIG, Ztschr f. angew Chem 1898, S 951, Ztschr f. Elektrochem Bd 4, S 514 1898.

[5]) TREADWELL, JANETT u BLUMENTHAL, Helv Chim Acta Bd 6, S 513 1923, ebenda Bd 8, S 89 1925

[6]) PAUL, Ztschr. f Elektrochem Bd 18, Nr. 13, S 521. 1912

[7]) SCHLEE, Bioch Ztschr Bd 148, S. 383 1924
SCHLEE u. THIESSENHUSEN, ebenda Bd. 151, S 27
DIESELBEN, Ztschr f. angew Chemie, 1924, S 837 u 855.

ergeben fur Silberhydrosole, die durch Zerstaubung hergestellt sind, einen Ag-Ionenanteil bis zu 30 % des Gesamtsilbergehaltes Wie wenig die mit **solchen** Praparaten beobachteten Erscheinungen fur die Charakteristik des reinen kolloiden Silbers zu verwenden sind, durfte auf der Hand liegen Da es naheliegt, den Ag-(Ionen-)Überschuß durch Dialyse entfernen zu wollen, sei auch an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß nach unseren Erfahrungen (J HEUMANN[1]) es bis jetzt **keine** Dialysiermembran gibt, die nicht ihrerseits Stoffe — oft kolloider Natur — abgibt und dadurch wiederum schwerwiegende Verunreinigungen des ungeschützten Hydrosols bedingt Den einzigen Weg, diese Ionenbeimengungen auf das geringste Maß herabzusetzen, durfte wohl ein Zerstauben in reduzierend wirkender Umgebung darstellen

[1]) HEUMANN, Inaug.-Diss. Göttingen 1926

KAPITEL III

Solbildung durch Bestrahlung.

Eine gewisse Mittelstellung zwischen der Darstellung kolloiden Silbers durch elektrische Zerstaubung und derjenigen durch die Einwirkung von chemischen Reduktionsmitteln auf Silberlösungen nimmt die Kolloidbildung infolge von Bestrahlung ein. Die ersten Versuche in dieser Richtung sind meines Wissens von THE SVEDBERG[1]) mitgeteilt worden Sein Schüler NORDENSON[2]) hat diese Untersuchungen fortgesetzt und erweitert Zunachst setzte er Platten reinsten metallischen Silbers, die sorgfältig gereinigt worden waren, teils dem Lichte einer Quarzlampe, teils der Einwirkung von Röntgen- oder Radiumstrahlen aus Es mag hier gleich bemerkt werden, daß die Erfolge mit ultravioletten diejenigen mit Röntgen- oder Radiumstrahlen bei weitem ubertrafen. Als Dispersionsmittel benutzte NORDENSON neben Wasser mit besonders gutem Resultat Athylalkohol, ferner Methylalkohol und Azeton, mit Benzol und Pyridin konnte er niemals eine Solbildung erzielen Es sei hier eine Tabelle wiedergegeben, welche die Gewichtsverminderung mit ultraviolettem Licht bestrahlter Silberplatten zeigen, aus denen NORDENSON einen Ruckschluß auf die Kolloidbildung zieht. (NB. es geht aus der Ver-

Zeit in Minuten	Gewichtsänderung der Silberplatte in mg in			
	Äthylalkohol	Methylalkohol	Azeton	Wasser
30	0,7	0,4	0,6	0,3
60	1,4	0,6	0,6	0,7
90	1,85	1,3	1,7	0,8
120	2,4	1,5	2,0	1,1
im Mittel pro Stunde	1,25	0,75	1,0	0,6

1) THE SVEDBERG, Beibl z Ann Physik, Bd 34, S 1070 1910

2) NORDENSON, Kollchem Beih Bd 7, S 110 1915

öffentlichung nicht hervor, ob der Ag-Ionengehalt des Dispersionsmittels bestimmt und in Abzug gebracht worden ist.)

Auf Grund seiner Beobachtungen kommt NORDENSON zu dem Schlusse „daß die Kolloidbildung von Silber durch Bestrahlung in chemisch inaktiven Flussigkeiten ganz ausbleibe, jedoch in solchen, die selbst reaktiv sind oder wo kleine Mengen reaktiver Stoffe im Licht gebildet werden, deutlich zum Vorschein komme. Es werde anscheinend von den Dispersionsmitteln Silber unter dem Einfluß des Lichtes als „Verbindung" aufgelöst und dann als Kolloid ausgefallt Bei der Verwendung von Wasser als Dispersionsmittel rechnet er mit der Möglichkeit, daß Wasserstoffsuperoxyd als Zwischenprodukt gebildet wird und Silber löst Auch aus Silberoxydlösungen erhielt NORDENSON Silberhydrosole Die von ihm durch Bestrahlung gewonnenen Sole scheinen wenig haltbar gewesen zu sein, denn er spricht auf S. 113 von einem „sukzessiven Koagulieren des Kolloids", ohne hierauf aber naher einzugehen

Zwei Jahre vorher hatte KIMURA[1]) von ihm angestellte Versuche mitgeteilt, bei denen er seine Aufmerksamkeit nicht nur dem Dispersionsmittel und dem Hydrosol, sondern auch der Oberflache des bestrahlten Metalls zuwendete Von den untersuchten Metallen ist fur uns hier nur das Silber von Interesse, nach seinen Beobachtungen wird die polierte Oberfläche dieses Metalles in Wasser erheblich starker von den ultravioletten Strahlen angegriffen als in Luft Im Gegensatz zu NORDENSON, der diesem Vorgang wenig Bedeutung beimißt, hält KIMURA die Absprengung von Ag-Ionen unter dem Einfluß der ultravioletten Strahlen fur wichtig fur die Solbildung.

Auch bei der Kolloidbildung durch Bestrahlung handelt es sich um einen ziemlich komplizierten Vorgang, der durch die Untersuchung von KIMURA und NORDENSON nicht vollstandig geklärt wird, ob gewisse Fehlerquellen bei den Versuchen ausgeschaltet worden sind, geht außerdem nicht mit Sicher-

---

[1]) KIMURA, Mem of Coll. sc. Engin. Kyoto Bd 5, S. 211. 1913

heit aus den Veröffentlichungen hervor Vor kurzem veröffentlichte Beobachtungen von VOIGT[1]) sind vielleicht geeignet, zur Klärung des Vorganges der Lichtwirkung beizutragen Anknupfend an die Bestrahlung von Silberlösungen, die NORDENSON nebenbei zur Vervollstandigung seiner Beobachtungen vorgenommen hatte, studierte VOIGT die Solbildung aus Silbernitrat- und Silberoxydlösungen unter dem Einfluß ultravioletter Strahlen, indem er von den niedrigen Konzentrationen ausging, welche nach seinen Erfahrungen (vgl Kapitel V) für die Darstellung von Silberhydrosolen besonders geeignet sind Es wurde auf peinlichste Sauberkeit geachtet, die Kolben wurden zunächst mit Salpetersäure, dann mit Chromschwefelsaure gereinigt, dann mehrfach mit Zinnkuhlwasser gewaschen und schließlich mit diesem ausgedampft Die Lösungen wurden durch Ultrafiltration von kolloiden Beimengungen befreit, die Bestrahlung selber erfolgt in der Weise, daß die Kolben mit frischen und paraffinierten Korken verschlossen wurden, um die Einwirkung von Reaktionsprodukten aus der Luft mit Sicherheit zu verhindern, wurden bei einer Reihe von Versuchen die Kölbchen außerdem noch versiegelt. Es zeigte sich nun, daß selbst stundenlanges Bestrahlen mit einer frischen Quarzlampe aus einer Entfernung von 35 cm niemals zu einer Solbildung fuhrte. Offenbar lagen hier Verhaltnisse vor, wie sie auch bei gewissen anderen Reduktionsverfahren bekannt sind die spontane Keimbildung ist außerst gering Die von KIMURA und NORDENSON beobachtete Solbildung mußte also ermöglicht worden sein durch das Vorhandensein oder Entstehen von irgendwelchen Gebilden, die als Keime wirken konnten Dabei ist zu bedenken, daß, soweit ersichtlich, die Bestrahlungen im großen und ganzen in offenen Gefäßen vorgenommen sind, und daß von einer Ultrafiltration der Dispersionsmittel nichts berichtet worden ist, so waren also wohl stets genug Keime vorhanden Die Bedeutung von Keimen fur die Solbildung unter dem Einfluß ultravioletter Strahlen studierte VOIGT dann, indem er den Silberlösungen einerseits

---

[1]) VOIGT, Koll Ztschr Bd 43, S 30 1927, Bd 45, S 319 1928

amikroskopische Goldkeime Au_p (vergl. Bd I, Kap 6) in einem praktisch erprobten Verhältnis vor der Bestrahlung zusetzte, andererseits sie mit verschiedenen Mengen einer Lösung von reinstem MERKschen Gummi arabicum mischte. Wahrend nun eine langere Bestrahlung in Gegenwart von Gummi arabicum gelbe bis gelb-braune Silberhydrosole lieferte, so genügten schon wenige Minuten, um in Gegenwart der Goldkeime ein Sol zu erhalten, das jedoch nicht gelb, wie man erwarten mußte, sondern milchig, leicht grau gefarbt war. Die weitere Bestrahlung führte dann, wie durch Zählungen im Ultramikroskop nachgewiesen wurde und durch die zunehmende Trubung und Graufärbung schon makroskopisch sich andeutete, zu einer erheblichen Vergröberung der Teilchen, also zu einer Koagulation. (Auch NORDENSON erwahnt die sukzessive Koagulation seiner Sole.) Die Erfahrung mit kolloidem Gold bestatigt die auch hier offenbar wirksame Eigenschaft des ultravioletten Lichtes, einesteils solbildend, andernteils koagulierend zu wirken.

Von Interesse durften Beobachtungen sein, die VOIGT[1]) neuerdings beim Bestrahlen von niedrigprozentigen Lösungen von Silbernitrat und Silberoxyd gemacht hat. Er fand seine frühere Vermutung bestatigt, daß eine Reduktion durch Bestrahlen mittels Quarzlampe ausbleibt, sobald diese Lösungen durch Ultrafiltration im Dunkeln von allen Verunreinigungen befreit worden waren, die als Reduktionszentren dienen konnten (Schmutzeffekt) Bei der Untersuchung von Silbernitrat in Substanz (MERK) und auch in 5 prozentiger Lösung konnte er eine starke Absorption im Ultraviolett zwischen 320 und 257 mμ feststellen Der Erfolg der Bestrahlung in Gegenwart von keimartig wirkenden Gebilden ist abhangig von der Wellenlänge der Strahlen, welche verwendet, resp. von der Gefaßwand durchgelassen wird. In Jenenser Geräteglas trat zwar eine Reduktion ein, dieselbe führte jedoch zur Bildung eines schwarzen Niederschlages, obgleich die dabei anwesende Menge von Gummi arabicum (MERK) genügt hatte, eine weit größere Menge Silberhydrosol zu schützen Im Uviolglas er-

[1]) VOIGT, Koll Ztschr. Bd. 45, S 319 1928

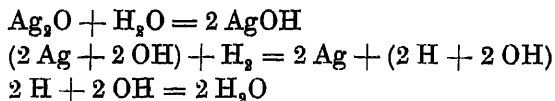
gab die Bestrahlung neben einem schwarzen Niederschlag auch eine geringe Solbildung, wahrend man im Quarzkolben ein feinteiliges fast klares Silbersol erzielte Es zeigte sich ferner — wenigstens bei dem von Voigt verwendeten Material — daß auch bei der Solbildung im Quarzkolben das Stadium eines gröberen Zerteilungsgrades durchlaufen wird (mikroskopisch erkennbare annahernd wurfelförmige Kristalle), die im Verlauf der weiteren Bestrahlung anscheinend in Submikronen zerfielen Es gelang Voigt ferner, den in Jenenserglas und Uviolglas durch Bestrahlen erhaltenen Bodensatz durch weiteres Bestrahlen im Quarzkolben zu feiner Zerteilung zu bringen und daraus ein Silbersol herzustellen

KAPITEL IV

Darstellung von kolloidem Silber durch Reduktion.

Wie schon oben bemerkt, besteht ein wichtiger Unterschied zwischen dem kolloiden Gold und kolloiden Silber darin, daß es bei entsprechender Technik bei ersterem ohne besondere Schwierigkeiten gelingt, ein reines, langere Zeit unverändert haltbares Hydrosol zu erhalten, bei letzterem dies aber fast unmöglich ist Dabei ist zu beachten, daß die Konzentration des Silberhydrosols an sich gar nicht besonders hoch zu sein braucht, damit dieses Neigung zeigt, zu koagulieren

Bei der Zusammenstellung von bewahrten Vorschriften zur Herstellung von kolloidem Silber sind diese s o angeordnet, daß zuerst solche Verfahren angegeben sind, welche die reinsten Praparate ergeben und allmahlich zu solchen ubergegangen wird, die weniger reines, dafur aber konzentrierteres und haltbareres kolloides Silber liefern An erster Stelle ist hier die Vorschrift von KOHLSCHÜTTER[1]) zur Reduktion von Silberoxyd durch gasförmigen Wasserstoff zu nennen Hierfur nimmt er folgende Reduktionsgleichung an

$$Ag_2O + H_2O = 2\,AgOH$$
$$(2\,Ag + 2\,OH) + H_2 = 2\,Ag + (2\,H + 2\,OH)$$
$$2\,H + 2\,OH = 2\,H_2O$$

KOHLSCHÜTTERS Vorschrift lautet „Zur Darstellung des Sols leitet man bei 50—60° Wasserstoff in eine gesattigte Lösung von Silberoxyd, die noch mit festem Oxyd zur Aufrechterhaltung der Sattigungskonzentration in Beruhrung ist, indem man in einen schrag gestellten Rundkolben ein fast bis zum Boden reichendes Einleitungsrohr einhängt Man erhält so in 8 bis 10 Stunden $^1/_2$—1 l intensiv gefärbter Sole. Geht man unter die angegebene Temperatur, so dauert es lange, bis man Sole

1) KOHLSCHÜTTER, Ztschr f Elektrochem 14, S 49 1908, Koll. Ztschr. 11, S 242

von einiger Konzentration erhalt, die bei höherer Temperatur — schon 70—80° — gebildeten Sole sind sehr unbeständig, wenn sie uberhaupt zustande kommen." Dies Verfahren liefert theoretisch von vornherein ein elektrolytfreies Silberhydrosol, enthalt aber tatsachlich nicht unbetrachtliche Mengen von Silberoxyd Um diese zu entfernen, verfährt man nach KOHLSCHÜTTER folgendermaßen „— — brachte ich 60 bis 80 ccm (des Sols) in eine geschwarzte Platinschale und leitete, unter Luftabschluß durch eine Glocke sauerstofffreien Wasserstoff mit einer Platinspitze in die Flussigkeit Die Absicht war, auf diese Weise eine vollständige Befreiung von Silberhydroxyd zu erzielen, das nach der Reaktionsgleichung als einziger Elektrolyt in das Sol ubergehen konnte In feinen, glanzenden Kristallen setzte sich das Silber fest auf der Schale ab Nach 12 Stunden trat keine weitere Silberabscheidung ein — Häufig, besonders wenn die Schale vorher in feuchtem Zustand mit Wasserstoff behandelt war, benötigte die Reinigung nur die halbe Zeit." Da die „Restleitfahigkeit" in den meisten so gereinigten Hydrosolen nur 7—8 10^{-6} betrug, und ein Gehalt der Flussigkeit an Silberionen nicht mehr nachweisbar war, so wurde dies Verfahren alle berechtigten Wunsche erfullen, wenn sie nicht in ihrer Konzentration recht wechselnde Hydrosole lieferte und diese außerdem weitgehend in ihrer Farbe von dem Material der Gefaße abhängig waren, in denen sie bereitet werden Trotz eingehender Versuche (KOHLSCHÜTTER, THE SVEDBERG) ist es bisher noch nicht gelungen, darüber Klarheit zu bekommen, weshalb die in Kolben aus gewöhnlichem Glas und aus Quarz hergestellten Silberhydrosole einander gleichen, von den in Jenenser Gerateglas gewonnenen aber in ihrer Farbe so auffallend verschieden sind Die ersteren sehen gelb bis gelbbraun aus, die letzteren rot bis braunrot in der Durchsicht, während in der Aufsicht die ersteren grau bis schwarzlich, die letzteren dunkel graugrün erscheinen. Als ein weiterer Mangel dieses Verfahrens muß noch die Spiegelbildung genannt werden, welche bald mehr, bald weniger ausgesprochen auftretend die Konzentration der Hydrosole weitgehend beeinflußt.

W. PAULI und A. ERLACH[1]) haben das Verfahren und die damit erhaltenen Ag-Hydrosole eingehend studiert und sind zu dem Resultat gekommen, daß nach KOHLSCHÜTTERS Vorschrift mit Wasserstoff aus dem KIPPschen Apparat bereitete Silbersole stets Schwefel in wagbarer Menge enthielten. Sie fuhren dies auf Verunreinigung des Wasserstoffes mit Schwefelwasserstoff zurück. Arbeiteten sie dagegen mit elektrolytisch gewonnenem Wasserstoff, so kam es bei Verwendung reinster Materialien überhaupt nicht zu Solbildung. Dagegen trat diese ein, wenn Alkali in geringer Menge entweder der Silberoxydlösung zugesetzt oder von dem Wasserstoffstrom in Tröpfchenform aus einer mit Ammoniaklauge beschickten Waschflasche zugeführt wurde Diese Ag-Sole enthielten keinen Schwefel, es zeigte sich also, daß dieser für die Solbildung nicht unbedingt erforderlich ist. Nachdem PAULI und ERLACH die mit reinstem Wasserstoff und Spuren von Alkali bereiteten Silberhydrosole mit Hilfe des Faltendialysators weitgehend gereinigt hatten, fanden sie in ihnen noch eine erhebliche Menge von Ag_2O (bis zu 20 %), das an die Solteilchen gebunden war. Durch das von KOHLSCHÜTTER angegebene Behandeln des Sols im Platintiegel mit Wasserstoff konnten sie das Silberoxyd vollkommen entfernen, ohne daß die Farbe oder die Haltbarkeit des Sols dadurch verändert worden wäre. Beobachtungen, welche VOIGT bei der Reduktion mit Wasserstoff bei Anwesenheit von Silberkeimen gemacht hat, werden bei der Besprechung der Keimmethode Erwähnung finden.

Im Anschluß an dieses Verfahren sei erwähnt, daß KOHLSCHÜTTER bei der gleichen Versuchsanordnung gesättigte Silberoxydlösung (mit Bodenkörper!) dadurch reduzierte, daß er einen Strom von CO hindurchleitete, das dabei gebildete CO_2 entfernte er dann, indem er gasförmigen Wasserstoff hindurchleitete. Die so erhaltenen Hydrosole sind aber weniger beständig, meist auch in der Farbe weniger schön.

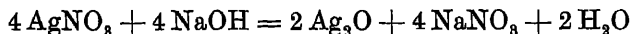
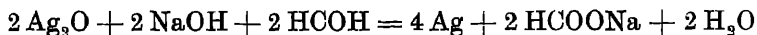
Ein weiteres Verfahren, das recht reine Silberhydrosole ergibt, ist die Reduktion mit Formalin in Gegenwart von Alka-

[1]) PAULI u. ERLACH, Koll. Ztschr Bd. 34, S 218. 1924

lien nach VANINO[1]), fur welche er folgende Reduktionsgleichungen aufstellt

$$4\,AgNO_3 + 4\,NaOH = 2\,Ag_2O + 4\,NaNO_3 + 2\,H_2O$$

und weiter

$$2\,Ag_2O + 2\,NaOH + 2\,HCOH = 4\,Ag + 2\,HCOONa + 2\,H_2O$$

Die fur ein quantitatives Ausscheiden des Silbers erforderlichen Mengen sind danach ohne Schwierigkeit zu ermitteln v WEIMARN[2]) rat, mit stark verdunnten Lösungen zu arbeiten (das Formol in n/20 KOH-Lösung, $AgNO_3$ wenigstens $^1/_{1000}$ normal), um recht bestandige gelbe Silberhydrosole zu erhalten Wie er allerdings durch außerst langsames — sich durch Monate erstreckendes — Eintrocknen einen vollständig in Wasser sich lösenden Niederschlag erhalt (denn von einem Schutzkolloid ist nichts in seinen Ausfuhrungen erwähnt), ist nicht zu erkennen, es mußten denn aus dem verdunstenden Formaldehyd irgendwelche harzartigen Stoffe entstehen, die als Schutzkolloid wirken könnten Will man aber wirklich reine Silberhydrosole nach der Formalinmethode herstellen, so erscheint das v WEIMARNsche Verfahren nicht empfehlenswert. Durch Versuche von VOIGT wurden als recht brauchbar folgende Mengenverhaltnisse festgestellt

50 ccm einer 0,001 % Ag enthaltenden Silberoxydlösung, die zuvor durch Ultrafiltration gereinigt worden ist, werden mit 0,2 ccm einer 0,18 n Na_2CO_3-Lösung versetzt, dieser Mischung fügt man 0,5 ccm einer Formollösung zu, die durch Verdunnen des Handelspraparates mit Wasser im Verhaltnis 2 100 hergestellt ist. Erhitzt man dann, so verlauft bei etwa 50—60° die Reduktion schnell und vollstandig, wie durch Elektrotitration leicht nachgewiesen werden kann. Das so hergestellte Hydrosol ist gelb mit einem grauen Schein und enthält Submikronen in allen Farben.

GUTBIER[3]) empfiehlt folgendes Verfahren 1—2 g $AgNO_3$ werden in 1 l reinsten destillierten Wassers gelöst und mit stark

---

[1]) VANINO u HARTL, Koll Ztschr Bd 1, S 272 1907.

[2]) v WEIMARN, Koll. Ztschr Bd 33, S 82 1923, u. Bd 36, S 55. 1924.

[3]) GUTBIER, Koll Ztschr Bd 4, S 358 1908

verdunnter Natriumkarbonatlösung genau neutralisiert Wenn man darauf ohne Zeitverlust einige Tropfen einer Hydrazinhydratlösung 1 2000 hinzufugt, geht die Reduktion bei Zimmertemperatur glatt und schnell vor sich (Hydroxylaminchlorhydrat und unterphosphorige Saure gaben weniger gute Hydrosole) Nach GUTBIER lassen sich diese Hydrosole durch Dialyse reinigen und bis zu einem gewissen Grade auch einengen, ohne zu koagulieren Er und seine Mitarbeiter haben dieses Reduktionsverfahren dann in Gegenwart von Schutzkolloiden angewendet, darauf wird an anderer Stelle noch einzugehen sein. CASTORO[1]) nimmt 30 ccm einer 1 $^0/_0$igen ammoniakalischen Silbernitratlösung, fullt sie mit reinstem destillierten Wasser auf und reduziert bei Siedetemperatur mit 2 ccm 33 $^0/_0$iger Acroleinlösung Auch diese Methode kommt vorzugsweise in Gegenwart von Schutzkolloid in Anwendung.

PAULI und NEUREITER[2]) beschreiben ein Verfahren zum Herstellen kolloiden Silbers, bei dem als „solbildendes Salz" die ammoniakalische Lösung von AgCl gewählt wurde, bei welcher — — die Ionen $Ag(NH_3)_2$ und Cl^- anzunehmen sind Als Reduktionsmittel diente Hydrazinhydrat, welches unter NH_3, N- und H_2O-Bildung reduzierenden Wasserstoff bildet, also keine neuen Ionen in unser Sol einfuhrt" Die von den Autoren gegebene Vorschrift lautet „$AgNO_3$-Lösung, erhalten durch Auflösen von reinstem, kristallisierten Silbernitrat, wird mit HCl gefallt, der Niederschlag so lange mit H_2O gewaschen, bis die Diphenylaminreaktion auf NO_3 im eingeengten Filtrate ausbleibt. Darauf wird in reinstem 20 $^0/_0$igen NH_3 gelöst, die Lösung mit H_2O stark verdünnt und sehr verdünnte N_2H_5OH-Lösung tropfenweise unter beständigem Umschutteln zugesetzt Zur Herstellung von 1 Liter Silberhydrosol benötigt man also 0,6 g $AgNO_3$, das quantitativ in AgCl verwandelt wird, 15 ccm NH_3 von 20 $^0/_0$, um dieses zu lösen, dann H_2O zum Verdünnen und Auffullen auf 1 Liter. Zur Reduktion dienen 15 ccm einer Hydrazinhydratlösung (2 ccm des käuflichen 50 $^0/_0$igen Präparates auf 1 Liter Wasser)". Es wird ausdrucklich davor gewarnt,

[1]) CASTORO, Koll Ztschr Bd. 6, S. 287 1909/10
[2]) PAULI u NEUREITER, Koll Ztschr. Bd. 33, S. 68. 1923.

die angegebenen Mengen, besonders beim Chlorsilber und beim Reduktionsmittel zu uberschreiten.

Beachtenswert erscheint auch die Vorschrift, wie man diese Silbersole rein zur Ausflockung bringen kann Zu 1 Liter des Silbersols setzt man zunachst 20 ccm 20 %iges NH_3 dann 18 ccm einer Zinkammoniaklösung [36 g ($ZnSO_4$ + 7 H_2O) + 120 ccm 20 %iges NH_4OH], dann bildet sich bestimmt kein Zinkhydroxyd in dem Fallungsgemisch.

Wenden wir uns jetzt der Darstellung von weniger reinem, dafur aber stabilerem kolloiden Silber zu, so haben wir CAREY LEA[1]) verschiedene Methoden zu verdanken, die es uns ermöglichen, jederzeit reproduzierbare Resultate zu erhalten Die erste Vorschrift zur Herstellung des „löslichen allotropischen Silbers" lautet „200 ccm einer 10 %igen Lösung von Silbernitrat werden in ein Niederschlagsgefaß getan In einem anderen Gefaß mischt man 200 ccm einer 30 %igen Lösung von reinem Eisenvitriol und 280 ccm einer 40 %igen Lösung von zitronensaurem Natron Ich halte es fur vorteilhaft, die Eisenoxydullösung, welche sauer reagiert, durch Ätznatron zu neutralisieren, solange kein bleibender Niederschlag entsteht Fur obige Mengen genugen etwa 50 ccm einer 10 %igen Ätznatronlösung Die Wirkung tritt auch ohne Alkali ein, aber das mit demselben erhaltene Produkt erscheint mir etwas beständiger. Die gemischte Lösung ist auf einmal zur Silberlösung zu setzen. — Der Niederschlag kann auf einem Filter oder durch Dekantieren mit einer Salzlösung, in welcher er unlöslich ist, und die ihn nicht zu sehr angreift, gewaschen werden. Im ganzen ist salpetersaures Ammoniak am besten, aber auch salpetersaures Natron, schwefelsaures Natron oder eines der entsprechenden Ammoniaksalze kann benutzt werden Obwohl sich der Niederschlag in reinem Wasser sofort mit intensiv blutroter Farbe löst, genügen doch 5—10 % jener Salze in Wasser, um die Lösung völlig zu verhindern. Ich habe gewöhnlich die Mutterlauge zunachst sorgfältig dekantiert, so viel wie möglich noch mit der Pipette abgehoben und dann eine mäßige

[1]) CAREY LEA, Koll Silber u. die Photohaloide (hersg v. Lüppo-Cramer) Th Steinkopff. Dresden 1908.

Wassermenge, für das obige Quantum 150 ccm zugesetzt. — Eine Kleinigkeit salpetersaures Ammoniak wird dann zugesetzt, gerade genug, um vollständigen Niederschlag zu bewirken — Nach 7—8 maligem Waschen und Niederschlagen wird das Ganze auf ein Filter gebracht, die Flussigkeit so vollstandig wie möglich mit der Luftpumpe abgesogen und dann das salpetersaure Ammoniak mit 95 $^0/_0$ igem Alkohol ausgewaschen, bis das Filtrat beim Verdampfen keinen Ruckstand hinterlaßt" (Cit. nach LÜPPO CRAMER) Das nach diesem Verfahren erhaltene Trockenpräparat enthalt zirka 97 $^0/_0$ Ag und 2 $^0/_0$ Eisenoxyd und Zitronensäure nach Analyse von CAREY LEA. Wenn diese Verunreinigung auch keineswegs gleichgultig ist, so soll man sich doch vergegenwartigen, daß sie fur alle diejenigen Zwecke kaum etwas bedeuten wird, wo mit Hydrosolen von niedrigem Silbergehalt gearbeitet wird wie etwa bei biologischen Versuchen Die letzten Reste dieser Beimengung lassen sich auch durch noch so haufig wiederholtes Auswaschen nicht entfernen, dagegen erreicht man dadurch nur eine merkliche Abnahme der Löslichkeit des Praparates Sind es doch eben gerade diese „Verunreinigungen", denen das kolloide Silber nach CAREY LEA seine Ausnahmestellung verdankt, sie müssen in irgend einer Weise als Schutzkolloid wirken und so die reversible Fallung uberhaupt ermöglichen

Ein kolloides Silber von dem gleichen Ag-Gehalt, das „gold- oder kupferfarbene Silber" CAREY LEAS erhalt man nach folgender Vorschrift „Es werden zwei Lösungen gemacht. I. enthalt 200 ccm einer 10 $^0/_0$igen Silbernitratlösung, 200 ccm einer 20 $^0/_0$ igen von Rochellesalz und 800 ccm destilliertes Wasser II 107 ccm einer 30 $^0/_0$ igen Lösung von Eisenvitriol, 200 ccm einer 20 $^0/_0$ igen Lösung von Rochellesalz und 800 ccm destilliertes Wasser; die zweite Lösung darf erst unmittelbar vor dem Gebrauch gemischt werden, sie muß dann unter dauerndem Ruhren in die erste gegossen werden." Es bildet sich dann ein Niederschlag, der nach dem Waschen in breiigem Zustande ausgebreitet auf Glasplatten o. ä. getrocknet werden muß und dann einen goldartigen Glanz erhält. (Dieses Präparat ist nicht löslich!) Eine andere Vorschrift von CAREY LEA, die

er selber für die beste erklärt, schreibt anstelle von 200 ccm 10 %iger Silbernitratlösung 50 ccm 40 %ige Lösung vor.

Die erste Methode, zur Darstellung eines löslichen kolloiden Silbers stellt ein Verfahren dar, welches auch heute noch seine Bedeutung behalten hat und vielfach das Ausgangsmaterial für Untersuchungen über kolloides Silber liefert. Immer wieder muß aber davor gewarnt werden, die Tatsache außer acht zu lassen, daß es sich hier um ein g e s c h ü t z t e s kolloides Silber handelt. So interessant auch die Ergebnisse solcher Untersuchungen im einzelnen sind, so haben sie wenig oder keinen Wert für die Kenntnis und Beurteilung des kolloiden Silbers als solchen, frei von Schutzkolloid und sonstigen Verunreinigungen.

Im Anschluß hieran ist zu erwähnen, daß auch die Herstellung des Kollargols (v. HEYDEN, Radebeul) von dem Verfahren nach CAREY LEA seinen Ausgang genommen hat. Die Darstellung hat inzwischen verschiedene Wandlungen durchgemacht und das jetzt von der Fabrik in Handel gebrachte Präparat hat mit dem ursprünglichen wenig gemein.

Sehr farbenprächtige Silberhydrosole erhält man, wenn man nach CAREY LEA zur Reduktion Dextrin oder Tannin verwendet. Es muß jedoch bemerkt werden, daß bei diesen Methoden nicht immer Sole von der gleichen Farbe erzielt werden. Das macht sie für viele Zwecke unbrauchbar, besonders für das Studium der Einwirkung von Elektrolyten, hier beobachtet man auch bei gleichfarbigen Hydrosolen recht verschiedene Farbumschläge. Für das Reduzieren mit Dextrin gibt CAREY LEA folgende Vorschrift: Man löst 40 g Ätznatron und 40 g Dextrin in 2 l reinen destillierten Wassers und filtriert. Nachdem man dann 28 g Silbernitrat in wenig Wasser gelöst hat, setzt man dieses in kleinen Portionen der obigen Lösung zu und erhält fast augenblicklich ein fast schwarzes Hydrosol, das beim Verdünnen zunächst rot, bei weitgehender Verdünnung gelblich wird. Nach seinen Erfahrungen ist das gewöhnliche, braune Dextrin dem gereinigten für diese Zwecke vorzuziehen. Fällt man das Silber mit einer Lösung von basisch phosphorsaurem Natron — es sind hierzu

nur geringe Mengen erforderlich —, so erhält man einen etwa kupferroten Niederschlag, der bei fortgesetztem Waschen auf dem Filter eine olivgrüne Farbe annimmt und dann mit Portweinfarbe in Lösung geht.

Für die Reduktion mittels Tannin gibt LEA folgende Vorschrift: 24 g wasserfreie Soda löst man in 1200 ccm Wasser. Nachdem man dann eine 4 %ige wässerige Tanninlösung hergestellt und filtriert hat, gibt man hiervon 72 ccm zu der ersten Lösung, dann fügt man 24 g Silbernitrat, in wenig Wasser gelöst, in kleinen Portionen hinzu. Auch hier erfolgt die Reduktion fast augenblicklich. Das so bereitete Sol ist auch in der Aufsicht ganz klar, während das mit Dextrin hergestellte leicht getrübt erscheint. Seine Farbe ist bei einem Ag-Gehalt von zirka 1 % fast schwarz, verdünnt hat es einen warmen dunkel rotgelben Farbton. Es muß aber beachtet werden, was LEA über die Eigenschaften dieser Silbersole bemerkt: Kleine Unterschiede in den Bedingungen, unter welchen die Lösungen hergestellt wurden, oder die Fällung stattfand, geben ganz verschiedene Produkte. Z. B. von 10 Produkten, die mit Tannin und Soda hergestellt wurden, waren einige leicht und vollständig löslich in Ammonik, einige waren nur wenig löslich und einige gar nicht, und so verhält es sich auch bei den verschiedensten anderen Prüfungen.

Es findet sich in der Literatur nicht selten der Hinweis, daß PRANGE[1]) ein rotes Silberhydrosol hergestellt habe, doch ist das Verfahren nicht reproduzierbar, weil die Angaben PRANGES durchaus ungenügend und unvollständig sind. Er beschreibt seine Methode folgendermaßen: „On dissout 50 g d'azotate d'argent dans 50 cc d'eau distillé et l'on verse cette solution dans un vase à précipiter d'une capacité de quelques litres. On dissout ensuite 280 g de citrate de sodium cristallisé (le tricitrate ordinaire) dans 700 cc d'eau et l'on filtre, si cela est necessaire. On mêle ces deux derniers (? Verf.) liquides, par cela la couleur vert bleuâtre de la solution du sulfate ferreux change en vert jaune foncé, con-

[1]) PRANGE, Rec. des trav. chim. des Pays-Bas, Bd 9/10, S 121. 1890/91.

séquence de la formation de citrate ferreux En versant maintenant ce mélange dans le vase contenant la solution argentique, on voit se former d'abord un précipité blanc de citrate d'argent, qui bientôt, reduit par le sel ferreux, change de couleur et devient rouge" Wie man sieht, fehlt die Angabe uber die „solution du sulfat ferreux"[1])

[1]) Da die obige Vorschrift mit einer der von CAREY LEA angegebenen Methoden übereinstimmt, muß man annehmen, daß gerade die wichtigsten Angaben, nämlich die Abweichung von Carey Lea fortgelassen sind, vielleicht sollte das Verfahren geschäftlich ausgebeutet werden Meine ausführliche Anfrage an das PRANGEsche Institut ist ohne Antwort geblieben Es dürfte sich also wohl erübrigen, auf das PRANGEsche Verfahren näher einzugehen

Kapitel V.

Keimmethode.

Die bisher üblichen Verfahren (Kapitel 4) liefern, wie schon bemerkt, Silbersole, deren Teilchen im Ultramikroskop in allen möglichen Farben schimmern. Man hat dieses von anderen Metallen abweichende Verhalten vielfach als eine Besonderheit, ja als ein Charakteristikum des kolloiden Silbers betrachtet. Ohne auf die Frage der „Teilchenfarbe" näher einzugehen, sei hier zunächst nur die Feststellung gemacht, daß nach den Erfahrungen beim kolloiden Gold verschiedenfarbige Teilchen wohl nicht als gleichgroß bzw. gleichgeformt angesehen werden können. Man wird also auf Grund der bisher bekannten Tatsachen mit Recht annehmen können, daß dem Silber in besonderem Maße die Neigung innewohnt, durch irreguläres Wachstum Submikronen zu bilden, ohne die Möglichkeit zu leugnen, auch Silbersole mit Teilchen von gleicher Form und gleicher Farbe herzustellen. Um zu solch einem Ziele zu gelangen, braucht man nur das richtige Ausgangsmaterial, das richtige Mengenverhältnis und schließlich in manchen Fällen noch die Anlehnung an ein anderweit erprobtes Verfahren.

In unserem Falle gaben die Erfahrungen mit der Keimmethode bei der Darstellung gleichteiliger Goldhydrosole (Bd. I, Kap. 4) und von Silberhydrosolen unter Verwendung von Goldultramikronen als Keime (von Zsigmondy[1]) einen Fingerzeig. Als Ausgangsmaterial empfahl sich auf Grund von Vorversuchen das Silberoxyd, besonders auch aus der Erwägung heraus, daß es nicht von vornherein schon fremde Ionen in das Reduktionsgemisch hineinbrachte. Ausgehend von Vorarbeiten von Voigt und Hahne[2]) haben Voigt und Heumann[3])

---

1) Zsigmondy, Ztschr. f. physik. Chem. Bd. 56, S. 77. 1906.

2) Voigt, Ztschr. f. exp. Med. Bd. 54, S. 219. 1927.

3) Voigt u. Heumann, Ztschr. f. anorg. Chem. Bd. 164, S. 409. 1927, u. Bd. 169, S. 140. 1928.

folgendes Verfahren zur Gewinnung von Silberkeimen und mittels dieser zur Darstellung gleichfarbige Submikronen enthaltender Silbersole ausgearbeitet Je 1 Liter einer n/10-Lösung von reinstem Silbernitrat und Natriumhydroxyd werden zusammengegossen und bereits nach 1 Stunde hat sich die Hauptmasse des neugebildeten Silberoxyds zu Boden gesetzt, so daß die daruberstehende Flussigkeit bequem dekantiert werden kann Der Bodensatz wird 6mal mit Zinnkuhlwasser, d. h H_2O, das im Zinnkuhler kondensiert wurde, gewaschen und dann mit 2 Litern desselben 4 × 24 Stunden im Dunkeln maschinell geruhrt Man erhalt so eine Silberoxydlösung von erheblich höherer — und dabei konstanter — Konzentration, als durch oft wiederholtes Umschutteln des Gefaßes möglich ist. Es ist ratsam, diese Lösung durch ein Membran-8 Minuten-Filter zu filtrieren, um sich gegen eine eventuelle Beimischung von kolloidem Silberoxyd zu schutzen. Ein- wie zweimal ultrafiltrierte Silberoxydlösungen enthalten 0,005 % Ag und bilden das Ausgangsmaterial fur die Darstellung von Silberhydrosolen mit gleichfarbigen Submikronen. Das Arbeiten mit denselben gestaltet sich am vorteilhaftesten folgendermaßen Von der Stammlösung (0,005 % Ag enthaltend) fullt man 24 ccm mit Zinnkuhlwasser auf 120 ccm auf Mit frisch destilliertem Ather bereitet man eine gesattigte Phosphorlösung, die man zum Gebrauch auf das Funffache mit Ather auffullt, davon fugt man zu der Silberoxydlösung 1 ccm. Erscheint es aus bestimmten Grunden wunschenswert, den Phosphorgehalt unter Aufrechterhaltung der Feinteiligkeit nach Möglichkeit zu verringern, so fugt man der Silberoxydlösung 1—2 Tropfen einer 0,18 n-Lösung von reinstem Natriumkarbonat bei, ehe man 1 ccm einer auf das Zwanzigfache verdunnten atherischen Phosphorlösung zusetzt (vgl die spontane Keimbildung unter dem Einfluß von Alkali) Das Reduktionsgemisch nimmt zunächst eine dunkel braungelbe Farbe an, die aber bald in ein schönes Hellgelb ubergeht Das gewonnene Silbersol ist vollstandig klar und erweist sich im Ultramikroskop bei Bogenlicht als rein amikroskopisch Das frisch bereitete Keimsol enthalt, wie durch elektrometrische Titration festgestellt wurde, ca 9,5 % seines

Silbergehaltes in Form von Ionen, nach 24stündigem Stehen jedoch bereits 36,7 %; wurde dieses Sol dann noch 1 Stunde gelüftet, so stieg sein Gehalt an Silber-Ionen auf 44,24 %, nach weiteren 24 Stunden war es gänzlich entfärbt. Der Umstand, daß der Reduktionsvorgang in solchem Maße rückgängig gemacht werden kann, läßt es ratsam erscheinen, nur frisch bereitetes oder unter Luftabschluß aufbewahrtes Keimsol zu verwenden.

Die Keimwirkung wurde in der Weise untersucht, daß je 25 ccm der 0,001 % Ag enthaltenden Silberoxydlösung mit verschiedenen Keimmengen und jedesmal mit 2 ccm einer Lösung von Hydrazinsulfat (0,0055 %) oder Hydrazinhydrat (0,06 %) versetzt wurden. Die beiden ersten Versuchsreihen hatten auf Grund von Vorversuchen einen Zusatz von 0,2 ccm einer 0,18 n-Natriumkarbonatlösung erhalten, bei der dritten Reihe war dieser fortgelassen worden (Tab. I).

Tabelle I.[1])

	mit 5 cm^3	mit 10 cm^3	mit 20 cm^3 Keimlösung
Ag_2O-Lsg. mit Na_2CO_3 1. reduziert mit Hydrazinsulfatlösung	Farbe in DS. gelbbraun	Farbe in DS. dunkelgelb	Farbe in DS. hellgelb
2. Dasselbe reduziert mit Hydrazinhydratlösung	AS. trübe, grau Tynd. Kegel graugrün	AS. leicht grau getrübt Tynd. Kegel grün	AS. klar, gelb Tynd. Kegel. grünblau
3. Dass. ohne Na_2CO_3-lösung mit Hydrazinhydratlösung	Teilchenfarbe bunt	Teilchenfarbe. bunt, meist grün	Teilchenfarbe grünlichblau

Diese Ergebnisse waren beliebig reproduzierbar und gaben Veranlassung, die Vorschrift zur Darstellung von gleichteiligen, gleichfarbige Submikronen enthaltenden Silberhydrosolen, wie folgt, zu formulieren. „50 ccm der frisch bereiteten, 0,001 % Ag enthaltenden Silberoxydlösung versetzt man mit 0,4 ccm einer 0,18 n-Lösung von reinstem Natriumkarbonat und fügt 40 ccm der frisch bereiteten, höchstens kurz (2 bis

[1]) Hier und in allen anderen Tabellen bedeutet DS „in der Durchsicht“, AS „in der Aufsicht“.

3 Minuten) gelüfteten, Keimlösung Ag_p hinzu. Gießt man dann unter dauerndem Umschwenken 4 ccm einer 0,0055 %igen Lösung von Hydrazinsulfat oder einer 0,06 %igen von Hydrazinhydrat auf einmal dazu, so erfolgt die Reduktion augenblicklich und man erhält ein hellgelbes, klares Silbersol mit grünlichblauen Teilchen".

Die Versuche, Formol als Reduktionsmittel zu verwenden, sind in der folgenden Tabelle (II) zusammengestellt.

Tabelle II.

	Ag_2O-Lsg. 0,001 %	Na_2CO_3-Lsg. 0,18 n.	Temp.	Agp-Lsg. 0,001 %	HCOH-Lsg. 2 100	Redukt.-zeit	Farbe des Sols in DS	Ag-Ionengehalt	Farbe und Größe der Teilchen
I.	50 cm³	0,2	Zimm.-temp.	20 cm³	0,5	es erfolgte keine Solbildung			
II.	50 cm³	0,2	„	20 cm³	0,5	24 St.	hellgelb, klar	± 0	Amikr.-Kegel blau, feinste, meist blaue Teilchen
III.	50 cm³	0,2	aufgekocht	[20 cm³	+ 0,5]	sofort	hell-zitronengelb, klar	± 0	Amikr.Kegel blau, ganz wenig Submikr.
IV.	50 cm³	0,2	„	[10 cm³	+ 0,5]	sofort	trübgelb, AS. grünlich	± 0	feinste Teilchen, meist grün und blau
V.	50 cm³	0,2	„	[5 cm³	+ 0,5]	einige Sek.	trübgelb, AS. graugrünlich	± 0	feine Teilchen, etwas bunter
VI.	50 cm³	0,2	„	[1 cm³	+ 0,5]	einige Sek.	rötl.-gelb, trüb, AS graugrün	± 0	meist gelbe Submikr.

Aus diesen Ergebnissen sind folgende Vorschriften hervorgegangen: „Zu 50 ccm der 0,001 %igen Silberoxydlösung mit 0,2 ccm Natriumkarbonatlösung fügt man 20 ccm Ag_p-Lösung. Die Formolmenge ist abhängig davon, ob man die Reduktion bei Zimmertemperatur oder etwa bei Siedetemperatur sich vollziehen lassen will. Bei Zimmertemperatur erhält man mit 5 ccm eines im Verhältnis 2 : 100 verdünnten Formols inner-

halb von etwa 24 Stunden ein hellgelbes, klares Silberhydrosol, das einen Amikronenkegel und sehr feine blaue Submikronen aufwies. Setzt man dagegen das Formol der aufgekochten Mischung von Silberoxydlösung und Natriumkarbonatlösung gleichzeitig mit den 20 ccm Ag_p zu, so genugt 0,5 ccm, um fast augenblicklich zum Ziele zu kommen." Das so dargestellte Sol enthalt, wie das erste neben blauen Submikronen auch einen deutlichen Amikronenkegel; man hat hier also zwar gleichfarbige, aber nicht gleich große Teilchen erzeugt. Es wird weiter unten auf diesen Punkt zuruckzukommen sein.

Für die Herstellung von Silberhydrosolen, die möglichst frei von fremden Ionen sind, gibt es zwei Wege. Aus Tabelle I 3. Reihe geht hervor, daß 4 ccm einer 0,06 %igen Hydrazinhydratlösung imstande sind, 50 ccm der 0,001 %igen Silberoxydlösung in ein klares, hellgelbes Hydrosol mit ausschließlich grunlichblauen Teilchen zu verwandeln, ohne daß ein Zusatz von Natriumkarbonatlösung erforderlich wäre. Ein Reduktionsmittel, das selber keine fremden Ionen in das Reduktionsgemisch bringt, wohl aber einen Zusatz von Natriumkarbonatlösung erfordert, ist das Wasserstoffsuperoxyd. Vorversuche hatten ergeben, daß man dasselbe in starker Verdunnung anwenden muß, wenn man befriedigende Resultate erzielen will. Am besten hat sich folgendes Mengenverhältnis bewahrt. Zu 50 ccm 0,001 %iger Silberoxydlösung mit 2,0 ccm der bekannten 0,18 n-Natriumkarbonatlösung fugt man 25 ccm Ag_p und gibt unter Umschwenken 0,2 ccm einer Wasserstoffsuperoxydlösung (Merk, pro Analysi!) 1 : 1000 verdunnt, dazu. Die Reduktion verlauft schnell, und man erhalt ein etwa dunkelgelbes, klares Sol, das im Ultramikroskop vorzugsweise blaue Submikronen, jedoch auch einen bläulichen Amikronenkegel erkennen läßt. Auch hier sind die Teilchen also im wesentlichen gleichfarbig, aber nicht gleich groß ausgefallen[1]), wie auch beim Arbeiten mit Formol. Dieser Umstand weist auf einen Mangel hin, welcher der Ag_p-Keimmethode anhaftet: man muß — gemessen an den Verhältnissen

[1]) Vielleicht ist ein Teil der Keime ohne Wirkung geblieben?

der Au_p-Keimmethode beim kolloiden Gold — ganz unverhältnismäßig große Mengen Ag_p dem Reduktionsgemisch zusetzen, um Silbersole mit gleichfarbigen Teilchen zu gewinnen. Mit diesen Mengen von Silberkeimsol wird ein nicht unerhebliches Quantum Phosphor in das Reduktionsgemisch hineingebracht. Die bei der Verwendung von Formol und Wasserstoffsuperoxyd zutage tretende Erscheinung, daß neben den blauen Submikronen auch Amikronen in beträchtlicher Menge gebildet wurden, spricht dafur, daß der Phosphor eine erhebliche spontane Keimbildung in diesen Fällen ausgelöst hat.

Zsigmondy[1]) hat schon vor Jahren gezeigt, daß es möglich ist. durch Goldamikronen (Au_p) in silberhaltigen Reduktionsgemischen Kristallisationszentren zu schaffen, um in gleicher Weise, wie beim kolloiden Gold zu gleichteiligen Silberhydrosolen mit abgestufter Teilchengröße zu gelangen. Eine Reihe von Versuchen (Voigt und Heumann) haben dies nicht nur bestätigt, sondern darüber hinaus noch den Beweis erbracht, daß bei

Tabelle III

	Ag_2O-Lsg. 0,001 %	Na_2CO_3-Lsg. 0,18 n.	Temp.	Aup-Lsg. 0,006 %	HCOH-Lsg. 2 100	Redukt.-zeit	Farbe des Sols DS.	Ag-Ionen-gehalt	Farbe und Größe der Teilchen
I.	50 cm³	0,2 cm³	Zimm.-temp.	2,0 cm³	0,5 cm³	4′	leuchtend hellgelb, klar	0	Amikr.-Kegel weißlich
II	50 cm³	0,2	„	1,0	0,5	14′	hellgelb gelb, klar	0	Amikr.-Kegel blau
III	50 cm³	0.2	„	0,5	0,5	18′	gelb, klar	± 0	feinste blaue Submikr.
IV	50 cm³	0,2	„	0,15	0,5	29′	dunkelgoldgelb, AS. trübe	± 0	sehr feine, meist blaue Submikr.
V	50 cm³	0,2	aufge.-kocht dazu	[1,0 cm³	+ 0,5]	sofort	gelb, AS. trübe	0	blau und grün
VI.	50 cm³	0,2	„	[0,2 cm³	+ 0,5]	sofort	dunkler gelb, AS. trübe	± 0	vorzugsweise blau und grün

[1]) Zsigmondy. Ztschr f physik Chemie Bd. 56, S. 77. 1906.

richtiger Wahl der Mengenverhältnisse sich mit Goldkeimen (Au_p) gleichteilige Silbersole mit gleichfarbigen Submikronen darstellen lassen (Tab III)[1]. Auf Grund dieser Versuche ist folgendes Verfahren zu empfehlen: Nach der Vorschrift in Bd I, Kap 6, S. 49/50 bereitet man sich zunächst ein Au_p-Keimsol; dasselbe ist länger haltbar als Ag_p. Zu 50 ccm der bekannten 0,001 %igen Silberoxydlösung fügt man 0,2 ccm der 0,18 n-Natriumkarbonatlösung und 0,5 ccm Goldkeime, sodann gießt man unter ständigem Umschwenken des Gefäßes 0,5 ccm der Formollösung 2 : 100 hinzu. Die Reduktion verläuft innerhalb von knapp 20 Minuten zu Ende und man erhält ein gelbes, klares Sol mit sehr feinen, blauen Submikronen. Will man mit Hydrazinsulfat oder -hydrat arbeiten, so genügen für 50 ccm 4,0 ccm einer 0,0055 %igen Lösung des Ersteren oder einer 0,06 %igen Lösung des Letzteren, um ein gleiches Silbersol zu erhalten.

Für die Reduktion mit Wasserstoffsuperoxyd sind die Mengenverhältnisse etwas andere, wie bei Formol, und weichen erheblich von denen ab, die beim Arbeiten mit Silberkeimen (Ag_p) erforderlich sind. Die Tabelle IV[2]) gibt einen Überblick

Tabelle IV.

	Ag_2O-Lösung 0,001 %	Na_2CO_3-Lösung 0,18 n	Au_p-Keimlsg.	H_2O_2-Lsg.	Farbe des Sols	Farbe der Teilchen
1.	50 cm³	1,0 cm³	1,0 cm³	1 cm³ 1 : 100	violettrosa trüb	nicht untersucht, da die Hydrosole nicht befriedigten
2.	50 cm³	1,0 cm³	1,0 cm³	0,15, 1 : 100	gelbrosa, trüb	
3.	50 cm³	1,0 cm³	1,0 cm³	0,03, 1 : 100	bierbraun, klar	
4.	50 cm³	1,0 cm³	1,0 cm³	0,03, 1 : 1000	„	
5.	50 cm³	1,0 cm³	1,0 cm³	0,1, 1 : 1000 + 0,2	gelbrosa[3]), bierbraun	
6.	50 cm³	0,5 cm³	1,0 cm³	0,3, 1 : 1000	bierbraun, klar	
7.	50 cm³	0,3 cm³	1,0 cm³	0,3, 1 : 1000	„	
8.	50 cm³	0,1 cm³ + 0,2 cm³	1,0 cm³	0,3, 1 : 1000	hellrosa[3]), bierbraun	

[1]) Zsigmondy, Ztschr. f. physik. Chem. Bd. 56, S. 77. 1906.

[2]) Voigt u. Heumann, Ztschr. f. anorg. Chem. Bd. 164, S. 409. 1927.

[3]) Reduktion unvollständig, weiterer Zusatz von H_2O_2 bezw. Na_2CO_3 ergab das darunterstehende Resultat

	Ag_2O-Lösung 0,001 %	Na_2CO_3-Lösung 0,18 n	Au$_P$-Keimlsg	H_2O_2-Lsg	Farbe des Sols	Farbe der Teilchen
9.	50 cm³	0,3 cm³	1,0 cm³	0,5, 1 1000	goldgelb, klar	vorwieg. blau (sehr klein!)
10	50 cm³	0,3 cm³	0,5 cm³	0,5, 1 1000	braungelb, klar	ebenso
11.	50 cm³	0 3 cm³	0,2 cm³	0,5, 1 1000	ebenso	ebenso
12.	50 cm³	0,3 cm³	0,1 cm³	0,5, 1 · 1000	trübbraunlich	bunt (jed. noch viel blaue)
13	50 cm³	0,3 cm³	0,05 cm³	0,5, 1 1000	grünlich-braun, trube	bunt (noch reichl. blaue)

uber die Versuche zur Ermittelung des gunstigsten Verhaltnisses; man wird danach die besten Resultate erzielen, wenn man die unter Nr. 9 oder 10 mitgeteilte Anordnung wahlt.

Es ist hier noch eines Verfahrens zu gedenken, das GOSTA BÖRGESON[1]) angegeben hat, das gewissermaßen eine Umkehrung des von ZSIGMONDY vorgeschlagenen darstellt. BÖRGESON verwendet in Alkohol zerstäubtes Ag, also ein amikroskopisches (?) Alkosol des Silbers als Keimflussigkeit fur die Reduktion des Goldes Das Verfahren hat jedoch so viel Fehlerquellen, daß ihm eine Zukunft wohl kaum beschieden sein durfte Es sei hier nur auf die beiden wichtigsten Punkte aufmerksam gemacht! BÖRGESON erklart selbst, daß er den abgesetzten Anteil bei der Berechnung der Konzentration (aus dem Gewichtsverlust der Elektroden) nicht berücksichtigt habe. Die Haltbarkeit dieser Keimlösung ist namlich so gering, daß man sie unmittelbar nach der Darstellung verarbeiten muß. Stellt somit diese Keimlösung schon ein ungleichteiliges Ag-Sol dar, so erscheint es fur ein exaktes Arbeiten auch deshalb wenig geeignet, weil die Teilchenvergrößerung fast momentan einsetzt. Wollen wir unmittelbar nach der Zerstäubung nur Primarteilchen von verschiedener Größe annehmen, so entstehen dann Sekundärteilchen von allen möglichen Größen und möglicherweise auch von verschiedenen Formen Soweit ich die einschlägige Literatur überblicke, hat dieser Vorschlag nirgends Aufnahme gefunden.

Die oben beschriebenen Darstellungsmethoden führen alle

1) BÖRGESON, Koll Ztschr Bd. 27, S 19

zu praktisch gleichteiligen Silberhydrosolen und sind für alle Zwecke zu brauchen, wo die Zahl bzw. die Größe der Submikronen keine besondere Rolle spielt. Versucht man nun aber, durch verschiedene Keimmengen nach der Größe der Submikronen abgestufte Sole zu gewinnen, so erlebt man fast durchweg Mißerfolge, indem eine Proportionalität zwischen Keimmenge und Teilchenzahl nicht zu erreichen ist. Schon das Arbeiten mit Ag_p-Keimen an sich kann das Ergebnis in dieser Hinsicht ungünstig beeinflussen. Wie bereits mitgeteilt wurde, verträgt das mittelst ätherischer Phosphorlösung bereitete Keimsol das Erhitzen nicht, man bringt also mit den Silberkeimen eine nicht zu vernachlässigende Menge Phosphor in das Reduktionsgemisch, die ihrerseits die Bildung von neuen Amikronen veranlaßt. Arbeitet man mit Au_p-Keimen, von denen man ja außerdem viel geringere Mengen benötigt, so kommt dieses Moment nicht in Frage. Eine weitere Ursache für das Mißverhältnis zwischen Keimmenge und erzielter Teilchenzahl liegt beim Darstellen von Silberhydrosolen in der Anwesenheit von Natriumkarbonat im Reduktionsgemenge. Es hat sich gezeigt, daß der Zusatz von Alkali zu den silberhaltigen Reduktionsgemischen in seiner Wirkung gegenüber den goldhaltigen verschieden ist, denn es kommt hier zu einer ausgiebigen Bildung von Keimen, die nicht aus metallischem Silber bestehen (vgl. Ztschr. f. anorg. Chem. Bd. 173, S. 27—35). Diese genügen, um die Submikronenzahl der so bereiteten Silbersole ziemlich unabhängig von der Menge der zugesetzten Keime erscheinen zu lassen. Die Untersuchungen von VOIGT u. HEUMANN[1]) haben gezeigt, daß es sogar möglich ist, ausschließlich durch Abstufen der Menge Alkali (Natriumkarbonat oder Ammoniak) jederzeit verschiedene, wohlcharakterisierte Silbersole bei der Reduktion durch Hydrazinsulfat und andererer Mittel zu erhalten (vgl. Kap. VI).

Für die Darstellung von gleichförmigen Silbersolen mit bestimmter Teilchengröße kommt also nur ein Verfahren in Frage, welches die Verwendung von Alkali bei der Reduktion ver-

[1]) VOIGT u. HEUMANN, Ztschr. f. anorg. Chem. Bd. 173 S. 27—35.

meidet, nämlich die Reduktion mit Hydrazinhydrat unter Verwendung von Au_p-Keimen. Eine ausführliche Schilderung des Verfahrens erübrigt sich wohl, da die folgende Tabelle eine Zusammenstellung bewährt gefundener Mengenverhältnisse gibt. Es ist aber bei dem Arbeiten **ohne** Alkali die allergrößte Sauberkeit erforderlich, wie denn überhaupt die große Empfindlichkeit das Darstellen von wirklich reinen, gleichförmigen Silberhydrosolen beträchtlich erschwert. Hält man sich genau an die Vorschriften, so wird man aber jederzeit zu wohl charakterisierten Solen gelangen.

Tabelle V.

I. 25 cm^3 0,001 % ige Ag_2O-Lsg. + x cm^3 Keimlösung + 5 cm^3 0,06 % Hydrazinhydratlösung.

cm^3 Au_p	Sol	Teilchenfarbe	Teilchenzahl
5,0	DS. orangegelb, AS. klar	hellblau Amikronen	Amikronen
1,0	DS hellzitronengelb, AS. klar	hellblau, Amikronen	Amikronen
0,1	DS hellzitronengelb, AS klar	grünblau, a. d. Grenze d. Sichtb.	$154{,}8 \cdot 10^6$
0,04	DS tiefgelb, AS leicht getrübt	grün	$115{,}3 \cdot 10^6$
0,02	DS über rötlichgelb zu gelblichgrün, AS trübe	grün und rotgelb	$51{,}3 \cdot 10^6$

Im allgemeinen wird man wohl mit Au_p-Keimen abgestufte Silbersole herstellen, doch ist man auch in der Lage, falls es aus bestimmten Gründen wünschenswert sein sollte, diese geringen Spuren von Gold in dem Sol zu vermeiden und die gleichen abgestuften Silberhydrosole mit Silberkeimen zu bereiten. Man kann zunächst bei der Darstellung des Ag_p-**Keimsols** durch Zusatz von 1—2 Tropfen der Natriumkarbonatlösung 0,18 n zu dem Reduktionsgemenge den Phosphoranteil erheblich herabdrücken, so daß man mit einer Verdünnung der gesättigten ätherischen Phosphorlösung von $^1/_{20}$ (statt $^1/_5$) zum Ziele kommt. Ein mit 20 ccm dieser Ag_p-Lösung auf 25 ccm 0,001 % Ag enthaltende Silberoxydlösung

durch Reduktion mit Hydrazinhydrat ohne Alkali gewonnenes Silbersol ist noch fast amikroskopisch und als Keimflussigkeit gut zu gebrauchen. Die damit hergestellten Ag-Hydrosole sind ihrerseits innerhalb gewisser Grenzen als Keimflussigkeit zu brauchen, so daß reiche Abstufungsmöglichkeiten geboten sind, wie aus Tabelle VI zu ersehen ist.

Silbersole von einem höheren Ag-Gehalt lassen sich nach diesem Verfahren ohne besondere Schwierigkeiten aus der kalt gesättigten Silberoxydlösung darstellen, wie man sie durch langdauerndes Rühren von Silberoxyd in Wasser erhalt; diese Sole erhalten dann also 0,005 % Ag. (Tabelle VII)

Im Anschluß an diese Verfahren, durch Reduktion in Gegenwart von Keimen Silbersole von bestimmter Teilchengröße und regularer Form der Submikronen zu erzielen, mögen hier kurz noch nicht veröffentlichte Versuche erwahnt werden. Die Reduktion von Silberoxydlösung durch einen Wasserstoffstrom nach KOHLSCHUETTER fuhrt bekanntlich zu Hydrosolen, deren Farbe abhangig ist von dem Material der Gefaße, in denen die Reduktion vor sich geht. Quarz und gewöhnliches Glas lieferte VOIGT bei seinen Untersuchungen (zusammen mit HAHNE) graue bis violett-schwarze Sole mit geringerer Spiegelbildung, Jenenser Gerateglas dagegen rotbraune bis graubraune, dabei trat eine starke Spiegelbildung ein. Es war anzunehmen, daß die Einwirkung der Gefaßwandung sich nur aus dem Grunde so stark geltend machte, weil es fur das frisch durch die Reduktion entstehende Silber an Kristallisationszentren o a fehlte. War diese Auffassung richtig, so mußte bei Gegenwart von solchen in genügender Menge der Einfluß der Gefaßwand ausgeschaltet werden und die so erhaltenen Silberhydrosole mußten annähernd die gleiche Farbe haben In der Tat erhielt man in Gegenwart von einer genugenden Menge Gold- oder Silberkeimen Au_p und Ag_p durchweg dunkelorange bis braunrote Silbersole ohne merkliche Spiegelbildung. Es muß aber bemerkt werden, daß es auch beim Arbeiten mit Silberoxydlösung ohne Bodenkörper nicht gelang, die Reduktion zu Ende zu fuhren; es blieb stets ein betrachtlicher Rest von Silberionen nachweisbar. Am weitesten kommt man noch

Tabelle VI

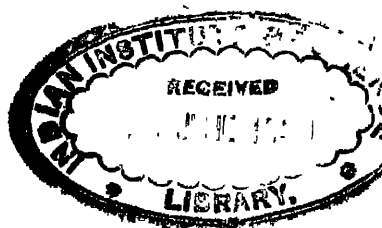
cm^3 Keime	Farbe des Sols	Ag-Ionen	Farbe d. Teilchen	Zahl
Reduktion mit Ag_p als Keimflussigkeit				
B I 20,0 Ag_p	DS. goldgelb, AS. klar	0	blau	Amikronen
II 5,0	goldgelb, klar	0	blau	Amikronen
III 1,0	goldgelb, leicht getrübt	Spur	vorwiegend blau	75,4 $\cdot 10^6$
IV 0,4	gelb, mäßig trübe	Spur	kleine blau, größere grun	45,6 10^6
V 0,1	gelb, trübe	Spur	kleine blau, größere grün	39,9 10^6
VI 0,05	weingelb, trübe	geringe Menge	meist blau	32,5 $\cdot 10^6$
VII 0	weingelb, trübe	geringe Menge	helle grobe Teilchen	14,2 $\cdot 10^6$
Reduktion mit $Ag_{B\,I}$ als Keimflüssigkeit				
C I 20,0 $Ag_{B\,I}$	gelb, klar	Spur	blau	Amikronen
II 5,0	goldgelb, klar	Spur	blau, an der Grenze der Sichtbarkeit	112,8 $\cdot 10^6$
III 1,0	rötlichgoldgelb, trüber	geringe Menge	blau und grün, versch. Größe	79,7 10^6
IV 0,5	weingrüngelb, trüber	geringe Menge	bunt, viel blaue	49,8 $\cdot 10^6$
V 0,1	weingelb, trübe	Spur	hellgelb. grob	15,7 $\cdot 10^6$
Reduktion mit $Ag_{C\,I}$ oder $_{II}$ als Keimflüssigkeit				
D I 20,0 $Ag_{C\,I}$	gelb, fast klar	Spur	blau, an der Grenze der Sichtbarkeit	161,9 $\cdot 10^6$
II 5,0	rötlichgoldgelb, leicht getrübt	geringe Menge	blaue, sehr klein, grüne, versch. groß	55,5 $\cdot 10^6$
III 1,0	weingelb, trüber	Spur	bunt	27,7 10^6
E I 5,0 $Ag_{D\,I}$	grungelb, leicht getrübt	Spur	bunt	25,6 $\cdot 10^6$
II 5,0 $Ag_{D\,II}$	weingelb, trübe	geringe Menge	bunt	27,7 $\cdot 10^6$

mit der Verwendung von Ag_p in genugender Menge, weil der darin enthaltene Phosphoranteil gunstig wirkt, und erhält etwa doppelt so konzentrierte Sole wie mit Au_p.

Tabelle VII.

25 cm^3 0,005%iger Ag_2O-Lösung + x cm^3 Keime + 5 cm^3 Hydrazinhydrat.				25 cm^3 0,005%iger Ag_2O-Lösung + 0,05 cm^3 0,18 Na_2CO_3 + x cm^3 Keime + 4 cm^3 Hydrazinsulfat.			
cm_3 Keime	Farbe des Sols	Teilchenfarbe	Teilchenzahl	cm^3 Keime	Farbe des Sols	Teilchenfarbe	Teilchenzahl
A I 5,0 Au_p	DS. goldgelb AS. klar	blau	Amikronen	Aa I 5,0 Au_p	dunkelgold-gelb, spät trübe	weiß	Amikronen
II 2,5	ebenso	ebenso	ebenso	II 2,5	ebenso	ebenso	ebenso
III 1,0	braungelb, leicht getrübt	blau und grün, sehr klein	204,3 10^6	III 1,0	ebenso weniger trübe	ebenso	ebenso
IV 0,4	braungelb, trübe	vorwiegend blau und grün	172,9·10^6	IV 0,4	gelb, klar	blau an der Grenze der Sichtbarkeit	
V 0,1	graubraun, sehr trübe	verwaschen blau, helleuchtend	55,6 10^6	V 0,1	dunkelgelb, stärker getrübt	blaugrün	151,2·10^6
				VI 0,04	grau, sehr trübe	bunt	56,9·10^6
VI 0,0	ebenso	helleuchtend, grob	12,1 10^6	VII 0,0	grau, ganz trübe	helleuchtend, grob	13,5 10^6
B I 20,0 Ag_p	rotgelb, leicht getrübt	blau, sehr klein	229,2 10^6	B I 20,0 Ag_p	dunkelgold-gelb, klar	grün	173,0 10^6
II 5,0	gelb, trübe	ebenso	239,2 10^6	II 5,0	ebenso, leicht getrübt	grün	85,4·10^6
III 1,0	graubraun, sehr trübe	grün, wenig rotgelb	95,4 10^6	III 1,0	gelb, trübe	grünblau	56,9·10^6

Fur die Kenntnis des reinen, ungeschutzten kolloiden Silbers erscheint folgende Beobachtung von VOIGT nicht unwichtig Es war bereits fruher von anderen Forschern festgestellt worden, daß die in Gegenwart von Schutzkolloiden dargestellten Handelspraparate von kolloidem Silber oft bei steigender Verdunnung ein relatives Ansteigen ihres Gehaltes an Silberionen aufwiesen. VOIGT hat dies in ausgedehntem Maße beobachten können (siehe Kap. XIV Pharmakologisches[1]), es stellte sich aber bei weiteren Untersuchungen heraus, daß dies Verhalten keineswegs eine Eigentumlichkeit der geschützten Arten von kolloidem Silber ist, sondern daß auch bei schutzkolloidfreiem Silbersol beim Verdunnen eine relative Zunahme an Silberionen auftritt. So enthielt von einem wohlcharakterisierten reinen Silberhydrosol bei der elektrischen Titration

10 ccm	$3{,}06 \cdot 10^{-5}$ g Ag-Ionen
10 ccm + 20 ccm Wasser	$6{,}95 \cdot 10^{-5}$ g ,, ,,
10 ccm + 30 ccm ,,	$8{,}34 \cdot 10^{-5}$ g ,, ,,

Kapitel VI.

Einfluß von Fremdstoffen auf die Solbildung.

Die Tatsache, daß die Anwesenheit geringer Mengen von Alkali (Natriumkarbonat) die Solbildung fördert, ist vom Arbeiten mit kolloidem Gold bekannt. Nach den Untersuchungen von Naumoff[1]) sind dabei verschiedene Vorgange zu beachten, darunter besonders die Neutralisation der aus der Goldchloridchlorwasserstoffsäure freiwerdenden HCl Das Arbeiten in Gegenwart von Natriumkarbonat wurde von Voigt und Heumann[2]) versuchsweise auch auf die Reduktion von Silberoxydlösung ubertragen und hat sich dabei bewährt, besonders wenn die Darstellung nach der Keimmethode (Kap V) erfolgt. Indessen hatten Beobachtungen bei der Reduktion von Silberoxydlösungen in Gegenwart von Keimen durch Hydrazinsulfatlösung[3]) (S 142) die Aufmerksamkeit darauf gelenkt, daß die erwartete und erwunschte Abhangigkeit der Teilchenzahl und -größe von der Menge der zugesetzten Keime offenbar durch das Natriumkarbonat gestört wurde. Besondere Versuchsreihen, von denen eine hier (Tab I) wiedergegeben ist, bestatigten diese störende Einwirkung, ohne zunachst eine Erklarung zu geben, diese bot erst eine andere Beobachtung, daß nämlich der Zusatz von 1 ccm 0,18 n Na_2CO_3-Lösung genugte, um in 25 ccm einer 0,005 bis 0,001 $^0/_0$igen Silbernitratlösung die Bildung von Amikronen resp. Submikronen in erheblicher Menge auszulösen. Der gleiche Vorgang spielt sich auch in Silberoxydlösungen ab und beruht offenbar auf der Bildung von Ultramikronen aus Silberkarbonat, die dann bei der Reduktion als Keime wirken Nachdem orientierende Versuche gezeigt hatten, daß sogar ein gewisser Zusammenhang zwischen der Beschaffenheit der Silbersole und

---

[1]) Naumoff, Ztschr f anorg Chem, Bd. 88, S. 38 1914

[2]) Voigt u Heumann, Ztschr. f anorg Chem, Bd. 164, S. 409 1927.

[3]) Voigt u. Heumann, ebenda, Bd 169, S. 140 1928

der Menge des zugefügten Natriumkarbonates besteht, wurden systematische Versuche zur Klärung der Einwirkung von Fremdkörpern auf die Solbildung von VOIGT und HEUMANN[1]) angestellt.

Tabelle VIII.

I. 25 ccm 0,001 % Ag_2O-Lösung + x ccm Keimlösung + 5 ccm 0,1 % Hydrazinhydratlösung.

II. 25 ccm Ag_2O-Lösung + 0,05 ccm Na_2CO_3-Lösung + x ccm Keimlösung + 5 ccm 0,0055 % Hydrazinsulfatlösung.

I.

ccm Au_p	Sol	Teilchenfarbe	Teilchenzahl
5,0	DS. orangegelb, AS. klar	hellblau, Amikronen	Amikronen
1,0	hellzitronengelb, klar	hellblau, Amikronen	Amikronen
0,1	hellzitronengelb, klar	grünblau a. d. Grenze der Sichtbarkeit	$154{,}8 \cdot 10^6$
0,04	tiefgelb, leicht getrübt	grün	$115{,}3 \cdot 10^6$
0,02	über rötlichgelb zu gelblichgrün, trübe	grün und rotgelb	$51{,}3 \cdot 10^6$

II.

ccm Au_p	Sol	Teilchenfarbe	Teilchenzahl
0,0	DS. — AS. —	—	—
1,0	hellzitronengelb	hellblau, Amikronen	Amikronen
0,04	tiefgelb, leicht getrübt	meist grün, doch reichlich bunte	$87{,}2\ 10^6$
0,02	tiefgelb, leicht getrübt	bunt	$71{,}2\ 10^6$
0,01	ebenso	ebenso	$52{,}7 \cdot 10^6$

War die Anwesenheit von Natrium- resp. Kaliumkarbonat von dem Darstellen von Goldsolen her als vorteilhaft bekannt, so hatte sich Ammoniak dabei als ein äußerst wirksames „Keimgift“ gezeigt; deshalb wurden Natriumkarbonat und Ammoniak für

[1]) DIESELBEN, ebenda, Bd. 169, S 140 1928

diese Untersuchungsreihen als Ausgangsmaterial gewählt. Zugleich wurden die Versuche derart angesetzt, daß die bewährt gefundenen Reduktionsmittel Hydrazinsulfat, Hydrazinhydrat und Formol in Parallelreihen verwendet wurden; so konnte auch entschieden werden, ob bei diesen Vorgängen die Art des Reduktionsmittels von Bedeutung sei.

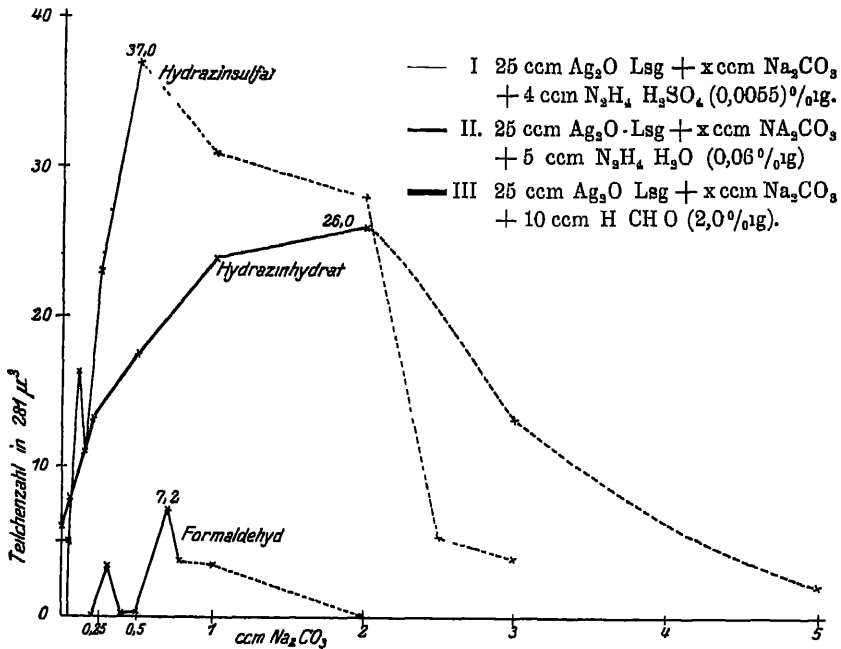
Zunächst bestätigen diese Versuche die bereits in anderem Zusammenhange mitgeteilte Beobachtung, daß eine gewisse Gesetzmäßigkeit zwischen der Menge des bei der Reduktion anwesenden Alkalis und dem Charakter des ohne Keimlösung dargestellten Silbersols besteht. Ferner zeigte sich, daß je nach dem Reduktionsmittel die für Gewinnung eines besonders feinteiligen Hydrosols erforderliche Menge Alkali verschieden groß ist. Wegen der Einzelheiten muß auf die Originalarbeit verwiesen werden, die nachfolgende Tabelle II soll nur den Zusammenhang zwischen Alkalimenge und Teilchenzahl bei Verwendung der verschiedenen Reduktionsmittel vor Augen führen.

Der erste Teil der Tabelle zeigt, daß schon bei der Reduktion in Anwesenheit von Natriumkarbonat durch die einzelnen Reduktionsmittel deutliche Verschiedenheiten der Sole bedingt werden Es wurde aber außerdem beobachtet, daß alle mit Formaldehyd dargestellten Silbersole im Gegensatz zu den anderen einen grauen Schein hatten und ausgesprochen bunte — also ungleichartige — Submikronen aufwiesen. Im Gegensatz dazu zeigten die anderen Sole reine Farben und ihre Submikronen waren fast ausschließlich blau oder grün, also nach unseren Erfahrungen durch reguläres Wachstum entstanden. Noch auffallender gestalteten sich die Verhältnisse, wie man aus dem zweiten Teil der Tabelle ersieht, wenn in Gegenwart von NH_3 reduziert wurde. Nach den Erfahrungen bei der Herstellung von kolloidem Gold, wo sich schon ganz geringe Mengen von Ammoniak als stark hemmend auf die Entstehung von Keimen erwiesen, erwartete man etwa das Gleiche für das kolloide Silber. Hier geht einer Zone der Hemmungswirkung (die sich wiederum bei den verschiedenen Reduktionsmitteln nicht in gleicher Weise äußert) eine solche der starken Begünstigung der Keimbildung vorher. Auch hier liegt das Optimum der Wirkung

Tabelle IX.

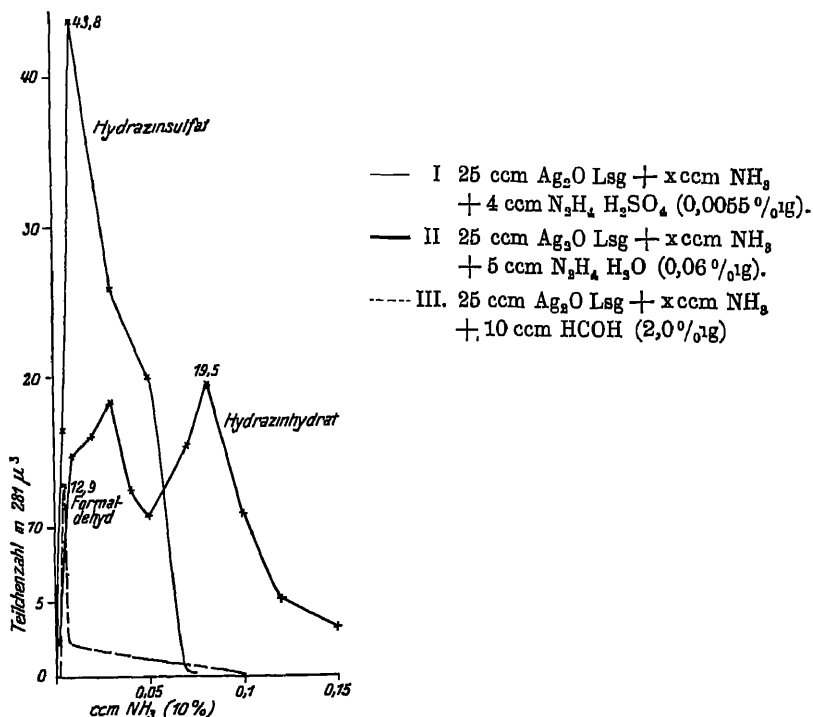
Na_2CO_3 0,18 n. ccm	$N_2H_4H_2SO_4$ 0,0055 % 4 ccm	$N_2H_4H_2O$ 0,06 % 5 ccm	HCOH 2,0 % 10 ccm
0,05	17,8 10^6	28,5 · 10^6	
0,1	57,9 · 10^6	n u.	
0,15	39,2 · 10^6	n. u	
0,2	n. u.	46,9 10^6	0,74 10^6
0,25	81,9 · 10^6	}	12,1 · 10^6
0,3		} n. u.	
0,4		}	0,71 · 10^6
0,45		}	0,74 · 10^6
0,5	131,7 10^6	62,3 10^6	
			1,14 · 10^6
		n. u.	
0,7	n. u.		25,6 · 10^6
0,77			13,7 10^6
0,85			12,7 · 10^6
1,0	110,4 10^6	85,4 10^6	12,8 · 10^6
2,0	101,1 · 10^6	92,5 · 10^6	1 6 · 10^6
2,5	19,9 10^6	n. u.	
3,0	14,2 · 10^6	47,0 10^6	
5,0	5,7 · 10^6	6,7 · 10^6	
10,0	6,4 10^6	n. u.	
10 % NH_3 5/100 verd. ccm			
0,02	29,4 10^6	7,8 10^6	1,6 · 10^6
0,05	n. u.	n. u.	5,7 10^6
0,09	n. u.	n u.	45,9 10^6
0,1	57,2 · 10^6	24,9 · 10^6	9,25 10^6
0,2	155,9 10^6	41,8 10^6	n. u.
0,4	n. u.	59,6 · 10^6	6,8 · 10^6
			Suspen-
0,6	92,5 · 10^6	65,5 · 10^6	sion
0,8	n. u.	44,1 · 10^6	
1,0	71,2 · 10^6	38,5 · 10^6	
1,4	Spiegel-	55,1 · 10^6	
1,6	bildung	69,8 · 10^6	
2,0		37,0 10^6	0,49 · 10^6
2,4		18,5 · 10^6	Suspen-
3,0		11,4 · 10^6	sion

für die einzelnen Reduktionsmittel bei ganz verschiedenen Mengen Ammoniak, und wenn man die drei feinsten Sole miteinander vergleicht, so sind sie nach ihrer Teilchenzahl voneinander recht verschieden; im übrigen ähneln sich die mit

Hydrazinsulfat und -hydrat gewonnenen Sole, während auch hier das mit Formol bereitete einen grauen Schimmer aufweist und als Zeichen irregulären Wachstums bunte, meist gröbere Submikronen hat. Die Unterschiede zwischen den Mengen Ammoniak, die bei den verschiedenen Reduktionsmitteln die Keimbildung besonders stark begünstigen, sind relativ groß.

Der absteigende Ast der Kurven ist punktiert gezeichnet, weil zu wenig Punkte bestimmt waren, um seinen Verlauf mit Sicherheit anzugeben.

Bei den angegebenen Mengenverhältnissen genügte beim Arbeiten mit Formol bereits 0,1 ccm NH_3, um an Stelle eines Hydrosols eine ziemlich grobe Suspension entstehen zu lassen, mit Hydrazinsulfat lieferten dagegen 0,2 ccm ein außerordentlich feines Sol, dessen blaue Submikronen an der Grenze der Sichtbarkeit standen. Das Reduktionsgemenge mit Hydrazinhydrat weist bei 0,6 und 1,6 ccm NH_3 je ein Maximum der Teilchenzahl auf, doch bleiben beide mit etwa $69 \cdot 10^6$ erheblich hinter der höchsten mit Hydrazinsulfat erzielten Teilchenzahl

$156 \cdot 10^6$ zurück Dabei sind hier die Submikronen übereinstimmend blau oder blaugrün, der einzige Unterschied gegenüber dem mit Hydrazinsulfat gewonnenen Sol scheint darin zu bestehen, daß beim ersteren blaue und blaugrüne, bei letzterem fast nur grünlichblaue Teilchen zu sehen sind. Bemerkenswert erscheint auch die Tatsache, daß mit Hydra-

zinsulfat bei 1,4 ccm NH_3-Lösung bereits Spiegelbildung als Folge der Wirkung als Keimgift eintrat, bei Hydrazinhydrat dagegen 2,4 ccm erst zur Entstehung einer Suspension von immerhin noch $18{,}5 \cdot 10^6$ Teilchen in 1 cmm führte Die graphische Darstellung des Verhältnisses zwischen Alkalimenge und Teilchenzahl, die ein klares Bild der Verhältnisse gibt, geht von der im Zählraum von $281 \mu^3$ für das unverdünnte Sol berechneten Zahl der Submikronen aus (S. 49).

Die Kontrolle, ob bei diesen Versuchen die Reduktion praktisch zu Ende verläuft, war durch elektrometrische Titration nur bei der Verwendung von Natriumkarbonat durchführbar. Sie ergab, daß nach der Reduktion mit Formol und Hydrazinhydrat Ag-Ionen überhaupt nicht vorhanden waren (dabei braucht das Reduktionsmittel nicht in größerem Überschuß vorhanden zu sein), nach der Verwendung von Hydrazinsulfat bei den feinteiligen Hydrosolen in geringem, bei den Suspensionen in etwas stärkerem Maße. Weitere Untersuchungen sind nötig, um hier volle Klarheit zu schaffen. Immerhin beweisen die hier mitgeteilten Tatsachen, daß auch ohne Verwendung von Gold- oder Silberkeimlösung gleichteilige Silberhydrosole dargestellt werden können, deren Submikronen durch reguläres Kristallwachstum entstanden sind.

Kapitel VII

Geschütztes kolloides Silber.

Wie bereits oben bemerkt, beansprucht das geschutzte kolloide Silber erheblich mehr Interesse als etwa geschutztes kolloides Gold, weil es in verschiedenen Ausfuhrungen von der Chemischen Industrie in den Handel gebracht wird und das Ausgangsmaterial fur die meisten experimentellen Untersuchungen uber die biologische und therapeutische Einwirkung des kolloiden Silbers darstellt Es ist fruher bereits darauf hingewiesen worden, daß die meisten Forscher sich mit den Angaben der das betreffende Praparat herstellenden Firma begnugen, ja auch diese haufig noch vernachlassigen, und schlechthin einfach von „kolloidem Silber" reden; es wird hierüber eingehender bei der Zusammenstellung der biologischen und therapeutischen Beobachtungen zu sprechen sein. Hier handelt es sich darum, die Eigentumlichkeiten des geschutzten kolloiden Silbers zu erforschen und klarzulegen

Je nach ihrer Herstellung haben wir grundsatzlich zwei Arten von geschutztem kolloiden Silber zu unterscheiden. Schon von dem Arbeiten mit kolloidem Gold her ist bekannt, daß man ein reines Metallhydrosol durch nachtraglichen Zusatz von einem geeigneten hydrophilen Kolloid „schutzen" kann Dieses Zusetzen kann nun in verschiedener Absicht erfolgen, indem man entweder das Sol haltbar machen, also gegen Veranderungen durch Altern usw. sichern will, oder um es gegen irreversible Fallung durch Elektrolyte zu schutzen. Im ersten Falle spricht man wohl besser von „Stabilisieren" und benutzt den Ausdruck „Schutzen" ausschließlich fur den zweiten Vorgang [1]) Diese beiden Fälle sind nicht grundsatzlich verschieden,

[1]) Es darf dabei nicht vergessen werden, solange es sich um den Zusatz von hydrophilen Kolloiden handelt, daß „Stabilisieren" und „Schützen" nur verschiedene Stadien desselben Vorganges darstellen, die allerdings in ihren

sondern unterscheiden sich vielmehr durch die Menge des angewandten Schutzkolloides bzw durch Anwendung verschieden stark schützender Agentien. Ich bin mir wohl bewußt, daß diese Trennung vorerst noch unnötig erscheinen mag, doch könnte die Wahl eines bestimmten Schutzkolloides oder Stabilisierungsmittels einmal durch die von demselben gewunschte Wirkung bestimmt werden Man vergegenwartige sich hierbei, daß wir doch noch ganz im Anfange unserer Kenntnis dieser Vorgange stehen, und daß gerade die kolloiden Metalle (in erster Linie das Gold) sich schon jetzt als wichtige Hilfsmittel zum Unterscheiden und Charakterisieren hydrophiler Kolloide bewährt haben, wie das Bestimmen der Goldzahl, der Schutzzahl und der Umschlagszahl (ZSIGMONDY[1]) beweist Durch seine reiche Farbenskala scheint das kolloide Silber berufen, gerade auf diesem Gebiet neben dem Golde uns neue Kenntnisse zu vermitteln, und dieser Umstand rechtfertigt schon eine weiter ausholende Behandlung des geschutzten kolloiden Silbers

Die ersten genaueren Beobachtungen finden sich wohl bei VOIGT[2]), der unter anderem versuchte, kolloides Silber nach CAREY LEA mit 0,5 $^0/_0$iger Gelatinelösung zu schutzen Er fand, daß dieses fur andere Praparate bewahrte Mittel nicht genugte, um das LEAsche Silber gegen die fällende Wirkung einer physiologischen Kochsalzlösung zu schutzen, eine 3 $^0/_0$ige Lösung von protalbinsaurem Natrium bewährte sich in diesem Falle besser Weitere, bisher nicht veröffentlichte Versuche zeigten, daß z. B. das Schutzkolloid eines guten Handelspräparates ein nach der Keimmethode bereitetes niedrigprozentiges Silberhydrosol innerhalb einiger Stunden zum vollstandigen Ausfallen brachte, während das „nicht geschutzte" Silbersol dauernd unverändert blieb; die Schutzkolloide zweier anderer Handelspräparate zeigten bei diesem kolloiden Silber zum mindesten **keine** fällende Wirkung. Ein grünes Hydro-

Einzelheiten noch nicht vollkommen erforscht sind Daneben sei daran erinnert, daß ein „Haltbarmachen" von Metallhydrosolen auch durch Elektrolyte usw erfolgen kann

[1]) ZSIGMONDY u. THIESSEN, vgl. Bd. 1 dieser Sammlung.

[2]) VOIGT, Bioch. Ztschr. Bd. 62, S 280. 1914

sol, das ebenfalls nach der Keimmethode bereitet war und zu gleichen Teilen mit dem Schutzkolloid des „Elektrokollargols 10fach“ geschützt werden sollte, flockte ebenfalls innerhalb der nächsten Tage vollkommen aus (siehe unten!), behielt dabei aber seine grüne Farbe.

Aber auch sonst ist das Zusetzen eines richtig gewählten Schutzkolloides nicht ohne Bedeutung für das Metallhydrosol. Mag man sich im Einzelnen diese oder jene Vorstellung davon machen, was bei dem Zusammentreffen von einem solchen und dem Hydrosol des Schutzkolloides vor sich geht, so ist doch durch die Untersuchungen von ZSIGMONDY und JOEL[1]) einerseits und von VOIGT[2])[3]) andererseits bewiesen, daß die Zahl der Teilchen dabei unter Umständen ganz erheblich verringert wird und man sogar von einer teilweisen Koagulation reden kann[4]) Bei der Beobachtung von VOIGT enthielt das entsprechend verdünnte Sol $93{,}4 \cdot 10^6$ Teilchen

$$^1/_4\,Au_F\ ^3/_4\,H_2O = 93{,}4 \cdot 10^6,$$

bei derselben Versuchsanordnung mit zwei verschiedenen Schutzkolloiden I und II·

$$\text{I. } ^1/_4\,Au_F + ^1/_4\,\text{Sch.-K. I} + ^2/_4\,H_2O = 39{,}0 \cdot 10^6\,,$$
$$\text{II. } ^1/_4\,Au_F + ^1/_4\,\text{Sch.-K. II} + ^2/_4\,H_2O = 7{,}96 \cdot 10^6.$$

Die Vorgänge bei hydrophilen Kolloiden mit entgegengesetzter Ladung u a sollen hier ganz außer Betracht bleiben, darüber findet sich alles Wissenswerte in Bd II dieser Sammlung

Es scheint ferner, als ob die mit Eiweißspaltprodukten geschützten Silberhydrosole ein gewisses — von Fall zu Fall wohl verschiedenes — Quantum Elektrolyte benötigten, um stabil zu bleiben. Eine Stütze findet diese Annahme durch Beobachtungen von VOIGT Ausgedehnte Versuche mit Handelspräparaten von kolloidem Silber, resp. mit deren Schutzkolloiden und Formolgold zeigten ganz eindeutig bei der Kontrolle durch Teilchenzählung im Ultramikroskop, daß der Zu-

[1]) ZSIGMONDY u. JOEL, Ztschr. f. physik Chem Bd 113, 3/4. 1924.
[2]) VOIGT, Ztschr f. exp Med Bd. 48, S. 226 1925
[3]) VOIGT, Koll. Ztschr. Bd. 38, S 73 1926
[4]) VOIGT, Koll. Ztschr Bd 30, S 243, Bd 34 S 333, Bd 38, S. 73.

satz von verschiedenen Elektrolyten — verwendet wurden NaCl, NaOH, KBr und $CaCl_2$ — in bestimmter Konzentration die Zahl der Ag- resp. Au-Teilchen deutlich vermehrte. Aus der Reihe der Vorversuche sei hier nur ein besonders charakteristischer angeführt:

1 ccm H_2O + 1 ccm „Elektrokollargol einfach" Teilchenzahl $2630 \cdot 10^6$

Versuchsanordnung 1 ccm $\frac{n}{x}$ NaOH + 1 ccm Elektrokollargol.

Zum Zählen verdünnt wurden folgende Proben:

	a) mit H_2O	b) mit der entsprechenden NaOH-Lösung
Sol + n/10	$3370 \cdot 10^6$	$3325 \cdot 10^6$
Sol + n/40	$3376 \cdot 10^6$	$4624 \cdot 10^6$
Sol + n/160	$2987 \cdot 10^6$	$2961 \cdot 10^6$

Um diese Erscheinungen deuten zu können, müssen wir uns zunächst vergegenwärtigen, daß schon ein reines Silberhydrosol immer Spuren unreduzierten Silbersalzes enthält, daß ferner das zugefügte Schutzkolloid sich wohl niemals im chemischen Sinne rein darstellen läßt. Viele interessante und wichtige Einzelheiten über die feineren Verhältnisse bei geschützten Metallhydrosolen sind uns bisher trotz der Erweiterung unserer Kenntnisse auf diesem Gebiet (ZSIGMONDY und JOËL l. c.) auch heute noch unbekannt. ZSIGMONDY hat darauf hingewiesen, daß von einem geschützten Metallhydrosol in weitgehendem Maße die Eigenschaften des Schutzkolloides angenommen werden, und nach den jetzt vorliegenden Beobachtungen wird man diese Erfahrung dahin ergänzen können, daß die Untersuchungen solcher Hydrosole in erster Linie Untersuchungen ihrer Schutzkolloide darstellen. Diese bedingen in hervorragender Weise den Ausfall der Proben, und das kolloide Metall spielt dabei in verschiedener Weise den Indikator. Es mußte deshalb von besonderem Interesse sein, unter Verwendung eines nicht dem Eiweiß ähnlichen Schutzkolloides die Richtigkeit dieser Annahme zu prüfen. Von den in dieser Hinsicht in Frage kommenden Stoffen wurde das Gummi arabicum ge-

wahlt, es ist m. W. auch das einzige dieser Art, das bei fabrikatorisch hergestellten Präparaten von geschutztem kolloiden Silber als Schutzkolloid Verwendung findet (Elektrargol Clin)[1].

Zur Darstellung von „geschutztem" kolloiden Silber gibt es eine große Zahl von Vorschriften, von denen ich eine kurze Zusammenstellung folgen lasse Eine eingehende Besprechung derselben erubrigt sich schon aus dem Grunde, daß diese Präparate fur kolloidchemisches Arbeiten jetzt kaum in Frage kommen dürften. Sollen biologische und therapeutische Versuche mit „geschutztem" kolloiden Silber angestellt werden, so wird sich wohl das nachtragliche „Schutzen" eines reinen Silberhydrosols mit einem wohl charakterisierten Schutzkolloid empfehlen, weil man dann durch Vergleich zwischen dem „reinen" und dem „geschutzten" Hydrosol einerseits und dem Schutzkolloid andererseits am ersten feststellen kann, welchen Anteil an der beobachteten Wirkung die Silbersubmikronen, und welchen die Schutzkolloidpartikelchen haben.

GERASIMOW[2]) reduziert mit dem Schutzkolloid, das er durch Erhitzen von Albumin mit 3 %iger Natronlauge bereitet Das D. R. P. 342212 betrifft die Verwendung von Dimethyl-p-Phenylendiamin als Reduktionsmittel und Schutzkolloid 1905 gibt LOTTERMOSER[3]) eine Vorschrift zur Darstellung eines geschutzten Silberhydrosols, indem er rät, einer mit NaOH alkalisch gemachten Eieralbuminlösung ammoniakalische Silberhydratlösung zuzufugen und dieses Gemisch dann längere Zeit sieden zu lassen. PAAL[4]) empfiehlt zu einer wasserigen Lösung von protalbinsaurem oder lysalbinsaurem Natrium, die mit überschussiger Natronlauge versetzt ist, Silbernitratlösung zuzusetzen und dann auf dem Wasserbad bis zur vollständigen

---

[1]) Nur nebenbei sei bemerkt, daß ein vergleichendes biologisches Arbeiten, bei dem auch mit Gummi arabicum geschützte Silbersole verwendet würden. am ersten ermöglichen dürfte, über die Bedeutung der Proteinkörper fur die Reizbehandlung, die sogen Proteinkörpertherapie, eine Entscheidung zu fällen

[2]) GERASIMOW, Journ der russ. physik.-chem. Ges, Bd 48, S 251. 1916.

[3]) LOTTERMOSER, Ztschr f. prakt. Chem. Bd 179, S 299 1905.

[4]) PAAL, Ber Dtsch Chem. Ges Bd 35, S 2225. 1902.

Reduktion zu erhitzen (vgl Bd. I, S 216!). Die Verwendung von Tannin und Dextrin ist bereits von CAREY LEA[1]) angegeben worden, das letztere wird auch von PAPPADA[2]) benutzt. CASTORO[3]) bedient sich einer Gelatinelösung als Schutzkolloid und reduziert die ammoniakalische Silbernitratlösung mit 33 %igem Akrolein PAULI und NEUREITER[4]) empfehlen Proteinsalze als Schutzkolloid, wahrend GUTBIER[5]) und seine Schuler neben Gelatine verschiedene Pflanzenschleime als Schutzkolloide verwendeten, als Reduktionsmittel diente ihnen Hydrazinhydrat. Das D. R P 260489 behandelt die Reduktion mittelst Ameisensaure in Gegenwart eines Abbauproduktes des Glutins durch organische Sauren, D. R P. 281305 die Verwendung von Gelatose als Schutzkolloid, D. R P 275704 die Verwendung von Serumalbumin fur den gleichen Zweck. Die Reduktion durch NH_4-Formiat in Gegenwart von einer wässerigen Lösung von Methyl(Aethyl-)zellulose oder -starke behandelt das D.R P 388369 Kl. 12g; die Reduktion in Gegenwart von Stoffen, die durch Behandeln von Sulfitablauge mit Halogenen und halogenentwickelnden Mitteln gewonnen werden, betrifft D. R. P. 419364 Kl. 12g — D R P. 417973 Kl 12g handelt von der Reduktion eines Gemisches von Silbernitratlösung und 3,3'Diamino-4,4'diazo-oxyarsenobenzolmethylensulfoxylat durch Hydrazinhydrat. A. P. 1527869 behandelt die Reduktion eines Gemisches von 1 %iger $AgNO_3$-Lösung mit einer wasserigen Lösung des Acetats des Diathylaminoathylmonoamids der Ölsaure unter Erhitzen mit einer wässerigen Lösung von H_3PO_2 und Natriumacetat HUGOUNEQUE und LOISELEUR[6]) berichteten am 29 3. 26 in der Akademie der Wissenschaften zu Paris über ein Verfahren zur Darstellung geschutzter kolloider Metalle unter Verwendung von Glykogen, D. R. P. 2345757 die Verwendung von xanthogen-

---

[1]) CAREY LEA l c

[2]) PAPPADA, Koll Ztschr Bd 9, S 265 1911.

[3]) CASTORO, Koll Ztschr. Bd 9, S 287 1909/10.

[4]) PAULI u. NEUREITER, Koll. Ztschr Bd. 33, S 146 1923

[5]) GUTBIER, Koll Ztschr. Bd 9, S 175, Bd 18, S. 57 und 263, Bd. 19, S. 230 und 287, Bd 24, S 24 und Kollchem Beih. Bd. 5, S 244

[6]) HUGOUNEQUE u LOISELEUR, Compt rend. de l'Acad d Sc. Bd. 182, S 851

sauren Stärkeverbindungen als Schutzkolloid. E. P. 145085 betrifft die Verwendung von Sulfit- oder Natronzelluloselauge als Schutzkolloid, D R P 396298 Kl 12g die von Glykocholsaure, Gallensauren oder der entsprechenden ungepaarten Sauren, schließlich D R. P 345756 die Anwendung von reduzierenden Stoffen tierischen Ursprungs, wie Adrenalin.

Ein gewisses Interesse hat ein Verfahren zur Darstellung geschutzter Silbersole, das von VOIGT[1]) mitgeteilt wird. Während bei den bisher besprochenen Methoden entweder dem fertigen Hydrosol das Schutzkolloid zugefugt wird oder umgekehrt zu einem Gemisch von Silberlösung und Schutzkolloid ein Reduktionsmittel zugesetzt wird, wirken hier ultraviolette Strahlen in Gegenwart von reinstem Gummi arabicum (Merk) reduzierend auf Silbernitrat- oder -oxydlösungen von ziemlich niedriger Konzentration Die so erhaltenen Sole sind goldgelb, klar und enthalten vorzugsweise blaugrune Submikronen Sie lassen sich durch Dialyse bequem reinigen, da hier die bei der Besprechung der ungeschutzten Silberhydrosole erwahnten Bedenken nicht bestehen, weil das Praparat ja von vornherein eine schutzende Beimengung enthalt. Man bekommt dabei einen hohen Grad von Elektrolytfreiheit Als Lichtquelle wurde von VOIGT eine hochaktinische Quarzlampe benutzt, doch durfte eine Magnesiumfunkenstrecke vorteilhafter sein Als bewahrte Anordnung sei folgende mitgeteilt. 1 ccm einer 0,1 $^0/_0$igen Silbernitratlösung wird mit 9 ccm einer 1,0 $^0/_0$igen Lösung von reinstem Gummi arabicum, die durch Ultrafiltration noch weiter gereinigt ist, verdunnt und aus etwa 30 cm Entfernung 2—3 Stunden bestrahlt; es ist zu empfehlen, das Gefäß mit einer Quarzplatte zu bedecken, falls kein Quarzkolben zur Verfugung steht, um Staubbeimengungen zu verhuten.

Anders liegen die Verhaltnisse bei denjenigen Praparaten von geschutztem kolloiden Silber, welche durch Reduktion in Gegenwart eines Schutzkolloides hergestellt werden. Dabei möge zunachst ganz außer Betracht bleiben, ob das Schutzkolloid allein reduzierend wirkt, wie etwa lysalbinsaures und

---

[1]) VOIGT, Koll Ztschr Bd 43, S. 30 1927, ebenda Bd. 45, S. 319 1928

protalbinsaures Natrium (PAAL)[1]), ob daneben noch ein besonderes Reduktionsmittel angewendet wird, oder ob schließlich das Reduktionsmittel allein wirksam ist; es wäre wohl möglich, daß auch hierdurch die Eigenschaften der verschiedenen Präparate mitbestimmt wurden (vgl. zu dem Einfluß des Schutzkolloides VOIGT[2]) Aus den Beobachtungen von HIEGE[3]) und REITSTÖTTER[4]) geht hervor, daß zum mindesten einzelne Schutzkolloide die Reduktion und das Heranwachsen etwa zugesetzter Keime verzögern, sowie zu einem unregelmäßigen Wachstum Veranlassung geben (was sich beim kolloiden Gold durch eine blaue Farbe des Hydrosols verrät) Die auf Seite 68 folgende Tabelle X gibt eine Zusammenstellung der Ergebnisse einer Reihe von Versuchen, die GUTBIER[5]) mit verschiedenen Schutzkolloiden angestellt hat, indem er Silbernitratlösung in Gegenwart derselben mit Hydrazinhydrat reduzierte Er ist dabei mit der Konzentration der Silbernitratlösung so weit herabgegangen, daß man nach unseren Erfahrungen wohl ohne Schutzkolloid einigermaßen klare Sole mit annähernd gleichfarbigen Teilchen und gelber bis gelbbrauner Farbe hätte erwarten sollen Von besonderem Interesse erscheint die Tatsache, daß Gelatine als Schutzkolloid nicht nur bei der Reduktion die Farbe des Silberhydrosols bestimmt, sondern daß innerhalb 24 Stunden noch eine weitere Beeinflussung des Sols durch die Gelatine möglich ist, die sich in einer Farbänderung ausdrückt. Leider fehlt die Abrundung dieser Versuche durch genaue ultramikroskopische Untersuchung und Bestimmen der Teilchenzahl, so daß hier noch mancherlei nachzuholen wäre. (NB. Aus diesen Versuchen geht außerdem hervor, daß ein und dasselbe Schutzkolloid nicht in gleichem Maße für verschiedene kolloide Metalle geeignet ist. Auch diese Tatsache, welcher die chemische

---

[1]) PAAL, Ber Dtsch Chem Ges Bd 35, S 2224 1902, Ztschr. f angew Chem Bd 35, S 601 1922

[2]) VOIGT, Koll Ztschr Bd 43, S 32

[3]) HIEGE, Inaug-Diss Göttingen 1914

[4]) REITSTÖTTER, Inaug-Diss. Göttingen 1917.

[5]) GUTBIER, siehe Literaturverzeichnis in Kapitel XV

Industrie seit langem Rechnung trägt, bedarf noch der Erklärung.)

Die ausgedehnten Untersuchungen von GUTBIER und seinen Schülern beschäftigen sich mit der Frage, ob und in welcher Weise bestimmte hydrophile Kolloide sich als Schutzkolloide eignen. Nachdem für jedes der in Frage kommenden Kolloide das beste Herstellungsverfahren (sehr beachtenswert!) und seine Eigenschaften festgestellt sind, wird es dann von den Autoren mit verschiedenen Metallen in der Weise auf seine Eignung als Schutzkolloid geprüft, daß sie darin die verschiedenen Metallsalze reduzieren. Die Mitteilungen über die Versuchsreihen mit Silber finden sich vorzugsweise in der Kolloidzeitschrift Bd. 19, 20, 30, 31, 32 und enthalten eine Fülle interessanter Einzelheiten, besonders über die Abhängigkeit der Färbung der Hydrosole von der Konzentration von Schutzkolloid- und Silbernitratlösung, ohne allerdings eine Gesetzmäßigkeit feststellen zu können. Es zeigt sich ferner, daß ein und dasselbe Schutzkolloid nicht immer für die verschiedenen kolloiden Metalle in gleicher Weise geeignet ist. Diese Beobachtungen werden bestätigt durch die Praxis der fabrikmäßigen Herstellung geschützter Metallhydrosole, es werden hier ebenfalls für verschiedene kolloide Metalle besondere Schutzkolloide verwendet. Es liegen leider weder von GUTBIER noch von anderen Autoren vergleichende Untersuchungen vor, welche rein dargestellte und dann erst geschützte Metallhydrosole neben solchen verwenden, die durch Reduktion in Gegenwart eines Schutzkolloides bereitet worden sind. Auch ist die ultramikroskopische Untersuchung, besonders das Bestimmen der Teilchenzahl der einzelnen Silberhydrosole, zu ihrer Charakterisierung kaum verwendet worden. So bleibt hier noch sehr viel ersprießliche Arbeit zu leisten.

Kapitel VIII.

Silberpurpur.

Unter dem Titel· „Über einen dem Goldpurpur ahnlichen Silberniederschlag" hat 1828 Frick[1]) ein Verfahren zur Herstellung eines Silberpurpurs mitgeteilt, das ziemlich vergessen zu sein scheint. Voigt und Heumann[2]) haben dieses nachgepruft und geben die Vorschrift in folgender Fassung wieder Zunächst bereitet man sich ein Zinnsaurehydrosol, indem man eine Lösung von $SnCl_2$, die 3,0 g Zinn als Chlorur enthalt (Zsigmondy)[3]), langere Zeit mit Luft durchströmt, bis eine ausgesprochene Trubung auftritt Durch Dialyse entfernt man die Chlorionen und peptisiert dann das so entstandene Gel mit NH_3, ein etwa vorhandener Überschuß davon wird durch Kochen entfernt. Dann stellt man sich am besten verschieden gefarbte Silberhydrosole her, denn die Erfahrung hat gezeigt, daß ihre Farbe das Aussehen des „Silberpurpurs" wesentlich bestimmt. Da bei diesem Praparat die „Gleichteiligkeit" der Silberteilchen keine Bedeutung hat, kann man sich aus der Reihe der in Kap IV—VI angegebenen Darstellungsmethoden diejenigen auswahlen, welche ein Sol von einer bestimmten Farbe liefern

100 ccm dieser Silbersole vermischt man mit 10 ccm des Zinnsauresols und fugt in der Kälte 0,15 ccm conc H_2SO_4 hinzu. Es setzen sich darauf große Flocken ab, dem ursprünglichen Silberhydrosol entsprechend gefärbt (Voigt und Heumann arbeiteten mit gelben und grunen Ag-Solen), und die Flussigkeit entfärbt sich vollständig. Diesen Niederschlag reinigt man durch mehrfaches sorgfältiges Dekantieren; setzt man dann 4 Tropfen 10 %ige NH_3 hinzu, so erzielt man eine vollkommene

[1]) Frick, Poggend Annalen NF Bd 12 1828

[2]) Voigt u Heumann, noch nicht veröffentlicht

[3]) Zsigmondy, Liebigs Annalen, Bd. 301, S. 365. 1898.

Peptisation. Dabei ist folgendes zu bemerken: Ist man bei der Darstellung des „Purpurs“ von einem amikroskopischen Silbersol (Ag_p) ausgegangen, so erzielt man dennoch keinen amikroskopischen „Purpur“; die aus Silberamikronen und SnO_2 bestehenden Teilchen fallen stets in das Gebiet der ultramikroskopischen Wahrnehmbarkeit. Bei der Prufung durch elektrometrische Titration erwiesen sich die verschiedenen Praparate frei von Ag-Ionen — wohl infolge des Gehaltes des Zinnsauresols an $SnCl_2$ — obgleich das Ag_p erfahrungsgemäß solche enthalt. Nach Aufkochen der ammoniakalischen Lösung laßt sich der Silberpurpur erneut mit Schwefelsaure ausfallen und mit Ammoniak peptisieren.

Kapitel IX

Physikalisches.

Die Zahl der Untersuchungen uber die Struktur und das physikalische Verhalten des kolloiden Silbers ist gering, die meisten von ihnen sind zudem an nicht reinen Hydrosolen ausgefuhrt, oder an solchen, die in bezug auf die Gleichförmigkeit der Submikronen weit hinter guten Goldsolen zuruckstehen. Versuche mit wirklich gleichteiligen Silbersolen, wie sie etwa mit Hilfe von Goldkeimen durch Reduktion mittelst Hydrazinhydrat gewonnen werden können, fehlen noch vollstandig. Infolgedessen wird man einstweilen die mit dem kolloiden Gold gemachten Erfahrungen auch auf das kolloide Silber sinngemäß übertragen mussen, wobei vor allem zu berücksichtigen ist, daß Silber viel starker als Gold chemische Umsetzungen eingeht und daß demgemäß silberhaltige Reaktionsprodukte die beobachteten Vorgange mit beeinflussen können

Die Teilchengröße der Silbersubmikronen laßt sich durch das Ermitteln ihres Lineardurchmessers leicht bestimmen. Zählt man ein entsprechend verdunntes Silbersol von bekanntem Ag-Gehalt unter dem Ultramikroskop aus, so laßt sich aus der Menge der im Zahlraum beobachteten Submikronen ohne Muhe die Zahl der in 1 cmm des unverdunnten Sols enthaltenen Teilchen berechnen. Den Lineardurchmesser l erhält man dann in mμ nach der Formel $l = \sqrt[3]{\frac{a}{n\,s}}$. Darin ist a der Ag-Gehalt in 1 cmm, n die Teilchenmenge in 1 cmm und s das spezifische Gewicht des Silbers (10,47). Fur amikroskopische Sole führt der von Zsigmondy[1]) angegebene Kunstgriff, die Amikronen in einem silberhaltigen Reduktionsgemenge heranwachsen zu lassen, zum Ziele. (Man darf bei der Berechnung nur nicht vergessen, fur „a" den Ag-Gehalt des amikroskopischen Sols in die Formel einzusetzen[1])

[1]) Zsigmondy u. Thiessen, Bd I, S 96.

Die von Debye und Scherrer[1]) angegebene Untersuchung mit Röntgenstrahlen wird auch zur Bestimmung der Teilchengröße von Silberultramikronen anzuwenden sein, ebenso das Berechnen aus dem osmotischen Druck bei sehr feinteiligen Solen, während das Messen der Senkungsgeschwindigkeit mehr für gröbere in Frage kommt. Ein weiteres Verfahren stellt die Beobachtung der Ortsveränderung der Submikronen infolge der Brownschen Bewegung (Svedberg) dar, um die Teilchengröße mit befriedigender Genauigkeit zu bestimmen. Diese Hinweise dürften hier genügen, da in Bd I dieser Sammlung im Abschnitt D diese Verfahren eingehend behandelt worden sind.

Über Brownsche Bewegung und Dispersion, sowie über Sedimentation und Sedimentationsgleichgewicht liegen beim kolloiden Silber meines Wissens eingehendere Untersuchungen nicht vor, auch hier wird in erster Linie das Fehlen eines den guten Goldsolen gleichwertigen Materials dahingehende Versuche verhindert haben, während man von anderen aus dem Grunde abgesehen haben mag, daß man gerade auf diesem Gebiet wohl mit Recht die am kolloiden Gold erhobenen eingehenden Beobachtungen sinngemäß und mit Berücksichtigung der chemischen Natur des Materials auf das kolloide Silber übertragen darf. Das gleiche gilt von dem elektrischen Verhalten des kolloiden Silbers, das ebenfalls negative Ladung aufweist. Adsorption von Anionen, welche sich von der Darstellung her in dem Hydrosol befinden, läßt die Silbersubmikronen im Potentialgefälle zur Anode wandern, während die Kationen im Dispersionsmittel als Gegenionen (Wo Pauli[2]) wirksam sind Welcher Art die aufladenden Ionen sind, wird wohl von der Darstellungsmethode des Hydrosols abhängen; wenn auch eingehende Untersuchungen darüber noch nicht vorliegen, wird man doch nicht fehlgreifen, wenn man bei der

---

[1]) Vgl. Scherrer in Zsigmondy, Lehrb. d Kolloidchemie, 5 Aufl, Bd 1, S 12

[2]) Pauli u Erlach, Koll. Ztschr Bd 34, S 213 1924
Pauli u Fried, ebenda Bd 36, S. 138 1925
Pauli u Neurbiter, ebenda Bd. 33, S 67 1923, u Bd 36, S 146 1925.
Pauli u Erlach, ebenda Bd 39, S 195 1926

Reaktionsfähigkeit des Silbers Silberverbindungen eine gewisse Bedeutung beimißt, daß ferner bei Reduktion in Gegenwart von Alkali Karbonat- und Hydroxylionen ähnlich wie beim Gold eine Rolle spielen, liegt auf der Hand. Ferner darf man damit rechnen, daß bei der Fähigkeit des Silbers, Komplexe zu bilden, auch dissoziierte komplexe Verbindungen an der Aufladung der Kolloidteilchen in Silberhydrosolen beteiligt sein können (vgl Bd I, S 135—38) Die von LONG[1]) aufgestellte These, daß es zwei Sorten kolloiden Silbers gebe, die eine von dem Bau Ag + H, die andere Ag + OH, hat keine Bestätigung gefunden, die Erklärung liegt wohl in einem Fehler der Versuchsanordnung, nämlich der viel zu langen Dauer der Elektrolyse (bis zu 2 Stunden!). Die Möglichkeit, durch Zufügen von Elektrolyten das kolloide Silber auszufällen, entspricht den mit dem kolloiden Gold gemachten Erfahrungen, ebenso die Tatsache, daß bei einem gewissen Überschuß desselben an Stelle der Koagulation eine Umladung des Hydrosols erfolgt MALARSKY[2]) hat ein derartiges mit $Al_2(SO_4)_3$ umgeladenes Silberhydrosol wiederholt filtriert und festgestellt, daß dieses bei genügend langer Dauer dem Silber nicht nur seine ursprüngliche Ladung (negative) wieder erteilte, sondern daß auch die Wanderungsgeschwindigkeit fast dieselbe Höhe erreichte, welche das Sol vor dem Umladen besessen hatte

Die elektrische Leitfähigkeit ist wie beim kolloiden Golde in erster Linie bedingt durch Beimengungen, welche sich von der Darstellung her in dem Sol befinden. Schon BARUS und SCHNEIDER[3]) haben 1891 darauf hingewiesen; dasselbe fand neuerdings NORDENSON[4]), der die immerhin geringe Leitfähigkeit des Silbersols in der Hauptsache auf adsorbierte Elektrolyte zurückführt und erklärt, die nach Abzug dieses Einflusses noch übrigbleibende Leitfähigkeit werde dann durch den höchst dispersen Anteil des kolloiden Silbers bedingt KOPACZEWSKY[5])

[1]) LONG, Koll Ztschr Bd. 14, S 136. 1914
[2]) MALARSKY, ebenda Bd 28, S 113 1918
[3]) BARUS u. SCHNEIDER, Ztschr f physik Chem Bd 8, S 278 1891
[4]) NORDENSON, Kollchem Beih Bd 7, S 91, und ebenda S. 110 1915.
[5]) KOPACZEWSKY, Compt. rend acad sc Bd 179, S 628 1924

untersuchte die Leitfahigkeit bei steigender Verdunnung und fand, daß sie nicht so stark abnahm, als dem Grade der Verdunnung entsprochen hatte. Diese Beobachtung ist von VOIGT[1]) bestatigt worden (vgl S 42 u 43) Wieweit diese Erfahrungen sich auf Silbersole der verschiedenen Zubereitung ubertragen lassen, ist noch nicht untersucht worden.

Ein gewisses Interesse haben auch die Untersuchungen uber die Leitfahigkeit der Silberspiegel, die von KOHLSCHUETTER[2]) zutreffend als Kolloide ohne Dispersionsmittel bezeichnet worden sind, sie stellen insofern eine besondere Art disperser Systeme dar, als sie Eigenschaften kolloid zerteilten Metalles mit solchen zusammenhangender Metallflachen (Reflexionsvermögen) vereinigen Die Untersuchungen von LUETKE[3]) und OBERBECK[4]) stimmen darin uberein, daß die Leitfahigkeit gewisser Silberspiegel mit der Zeit abnimmt Beide Verfasser arbeiteten mit LEAschem Silber und fanden, daß alle Einflusse, die nach CAREY LEA die Bildung von gewöhnlichem Silber begunstigen, eine erhöhte Leitfahigkeit bedingen OBERBECK konnte feststellen, daß ein Spiegel aus goldgelbem LEAschen Silber, sowie ein solcher aus blaugrunem Silber eine gut meßbare Leitfahigkeit besaß. Ferner ließ sich feststellen, daß die nach LEAs[5]) Vorschriften mittels Dextrin oder Tannin bereiteten Silbersole ausgesprochen nichtleitende Spiegel lieferten. Nach dem Stand unserer Kenntnisse werden wir dies damit erklaren, daß die einzelnen Ag-Submikronen durch die angelagerten Teilchen des als Schutzkolloid wirkenden Dextrins und Tannins gegeneinander isoliert werden Bei den anderen Silberspiegeln erhöhten Lichteinwirkung, Erwarmen, Behandeln mit Sauren und Halogensalzen, sowie Druck die Leitfahigkeit.

[1]) VOIGT, Klin Wochenschr Bd 7, Nr 30 1928
[2]) KOHLSCHÜTTER, Koll Ztschr Bd 11, S 242 1913
[3]) LUETKE, Ann d Physik Bd 50 1893
[4]) OBERBECK, Ann. d Physik Bd 46, S 265 1892, ebenda Bd 47, S 353.
[5]) CAREY LEA, vgl S 28

KAPITEL X.

Farbe der Hydrosole.

Die Beschaftigung mit der Herstellung verschieden gefärbter Silberhydrosole ist außerordentlich reizvoll, und es ist zu verstehen, daß CAREY LEA in den Berichten über seine ausgedehnten Versuche immer wieder das herrliche Farbenspiel der erhaltenen Präparate rühmt. Ja, es gelingt heute bei entsprechender Versuchsanordnung noch eine reichere Farbenskala zu erhalten Gelb in allen Nuancen bis zum Braun in den verschiedensten Tönen, Hellrot, Zinnoberrot, Dunkelrot, Violett, verschiedene Tönungen von Grun und Blau, Blaugrau und Schwarz, alle diese Farben kann man sowohl beim ungeschutzten, wie beim geschutzten kolloiden Silber erhalten Sobald es sich aber darum handelt, reproduzierbare Resultate zu erzielen, beginnen die Schwierigkeiten, denn genau die gleiche Versuchsanordnung mit demselben Material ergibt zuweilen ganz verschieden gefarbte Praparate, und eine Erklärung hierfur zu finden erscheint zunachst fast unmöglich. Es durfte sich empfehlen, auf die Ausfuhrungen zuruckzugreifen, welche in Band I dieser Sammlung Kap. 24 sich mit der Farbe des kolloiden Goldes befassen Der Fundamentalsatz (S 127) lautet: „In der Tat ist sowohl die Art der Raumerfullung innerhalb der Teilchen als auch deren Gestalt von Einfluß auf die Farbe kolloider Goldzerteilungen.“ Während es sich nun hier nur um die Farben Rot und Blau mit dem Übergang durch das Violett handelt, ist die Zahl der Möglichkeiten beim kolloiden Silber fast unbegrenzt. (Der Grund hierfür muß natürlich in dem Material, dem Silber liegen, und wir tun vielleicht gut, uns auch an dieser Stelle wieder zu vergegenwartigen, daß Silber nicht in dem Sinne ein Edelmetall ist wie etwa Gold oder Platin) Daß außerdem auch die Lagerung der Submikronen zu einander unter Umstanden von erheblicher Bedeutung

Tabelle X.

1 ‰ $AgNO_3$-Lösung ccm		100	25	10	5	2,5	1,5	0,6	0,4		
Schutzkolloid 50 ccm 1 % Gummi arab.-Lösung	AS.	dunkel-olivgrün	olivgrun	bräunlich	grau	n u.	schwach-grau getr	n u.	n u		
	DS.	braunrot	rot	dunkel-violett	violett		schwach-violett				
50 ccm 1 % Stärkelsg.	AS.	dunkel-olivgrün	olivgrun	graubraun	graubraun	n. u	schwach-grau trübe	n- u.	n. u.		
	DS	braunrot	braun-stichigrot	rotbraun	violettst.-braunrot		grau				
50 ccm 1 ‰ Stärkelsg	AS.	dunkel-olivgrün	olivgrün	grünlich-grau	grünlich-grau	n. u	grau	n. u.	n u.		
	DS	rotbraun	rotbraun	rotbraun	orangerot		orange-gelb				
50 ccm 2 ‰ Leinsamlösung	AS.	dunkel-grün	graugrun	dunkel-grau	grau	n. u.	schwach-grau	n. u.	n. u		
	DS.	braun	violettst.-braunrot	graubraun	violett		hellgrau-violett				
20 ccm 2 % Gelatinelösung I. nach ½ Stunde II. nach 24 Stunden		50	40	30	20	10	5	2,5	1,3	0,6	0,4
	AS	dunkel-oliv	graubraun	dunkeloliv	oliv	olivbraun	hellolív	hellolív	gelbbraun	gelbbraun	gelblich-braun
	DS.	tiefbraun-rot	grunstich-braunrot	braun	braun	braun	braun	tief-dunkelrot	weinrot	weinrot	weinrot
	AS.	grunstich-braun	hellbraun	grünstich-braun	schmutzig-grün	schmutzig-grün	schmutzig-grun	olivgrün	rotbraun	orange-braun	hellorange
	DS	dunkel-rotbraun	dunkel-rotbraun	grünstich-rotbraun	grünstich.-braun	dunkel-braun	grünstich.-rotbraun	tiefdunkel-braun	weinrot	hellbraun	gelb

sein kann, geht aus den Untersuchungen von AMBRONN[1]) KIRCHNER und ZSIGMONDY[2]) hervor; es kommen hier in erster Linie geschutzte Hydrosole und Gele in Frage Bei der außerordentlich großen Mannigfaltigkeit in der Farbe der Silbersole ware immerhin zu erwagen, ob nicht auch bei ihnen Verschiedenheiten in dieser Richtung in Frage kommen können Es kann nach Beobachtungen des Verfassers nicht zweifelhaft sein, daß gewisse Farben infolge einer teilweisen Koagulation entstehen, warum aber zuweilen eine weitere Koagulation unter Farbumschlag vor sich geht, zuweilen jedoch ohne einen solchen ein Absetzen erfolgt, ist nicht zu erkennen.

Das Verfahren der fraktionierten Fallung eines Silbersols, wie es von SVEN ODEN[3]) angegeben ist, hat bestatigt, daß in einem Ag Hydrosol mit verschieden großen Teilchen die Farbe um so mehr von Braun nach Gelb zu sich verandert, je feinere Teilchen in dem Sol ubrigbleiben. SVEN ODEN arbeitete mit dem nach CAREY LEA bereiteten kolloiden Silber, das wir innerhalb gewisser Grenzen als „geschuztes" Silber ansehen mussen, und NH_4NO_3 [4]) (Siehe Tabelle XI, S. 70)

---

[1]) AMBRONN, Ber d Math phys Kl d Kgl Sächs Ges d W Bd 48, S 613. 1896, und Bd 51, S 13—15 1899

[2]) KIRCHNER u. ZSIGMONDY, ebenda Bd 54, S 261 1902, und Annal d. Phys IV Folge Bd 15, S 573

[3]) SVEN ODEN, Ztschr f. phys Chem, Bd 78, S 699 1912

[4]) Es sei noch auf eine Arbeit hingewiesen, welche dem Verfasser erst nach Fertigstellen des Textes zugängig geworden ist. E WIEGEL berichtet in den Kolloidchem Beiheften, Bd 25, seine Untersuchungen „Über die Farbe des kolloiden Silbers unter besonderer Berücksichtigung der Flockungsfarben" Auch diese Versuche sind nicht mit einem reinen Silberhydrosol vorgenommen, WIEGEL benutzte vielmehr vorzugsweise Silbersole nach CARY LEA, die er teils nach der Citratmethode, teils mittels Dextrin herstellte Es ist bekannt, daß beide Verfahren ein kolloides Silber liefern, dessen Niederschlag löslich ist, sie müssen also von ihrer Herstellung Beimischungen enthalten, welche den Charakter des Silbersols weitgehend beeinflussen. Da diese Hydrosole in ihrem Verhalten sich den „geschützten" nähern, kann man die Ergebnisse dieser Versuche nicht ohne weiteres auf die reinen, ungeschützten Silberhydrosole übertragen Ja es erscheint zweifelhaft, ob man sie in der Weise in Gegensatz zu den Erklärungen der verschiedenfarbigen Silbersole setzen kann, die ZSIGMONDY (Kolloidchemie, 4 Aufl, S 190/91) gibt, wie es Verfasser auf Seite 192/93 seiner Publikation tut.

Tabelle XI

nach SVEN ODEN (Ztschr f physik. Chem Bd 78, S 699)

Die Eigenschaften von Silberhydrosolen verschiedener Teilchengröße.

Bezeichnung der Fraktion	das allgemeine Aussehen in 1 cm dicker Schicht	ultramikroskopische Charakteristik
I. Fr. (0 08—)[1]	0,002 $^0/_0$ ige Lösungen graugrün, beim Verdünnen mehr blaulila. Konzentrierte Lösungen schwarz. Verdünnte sowohl in DS. als in AS. trub	die Teilchen erscheinen größer als bei Fr. IV, schwachrötlich, Teilchendurchmesser zirka 75 mμ
II. Fr. (0,11—0,08)	0,01 $^0/_0$ ige Lösungen undurchsichtig, 0,002 $^0/_0$ ige Lösungen rot bis braunlila. Lösungen in DS. klar, in AS. trüb	sichtbare gelbweiße Teilchen von lebhafter Bewegung. Teilchendurchmesser zirka 40 mμ
III. Fr. (0,15—0,11)	0,05 $^0/_0$ ige Lösungen tiefpurpur, 0,01 $^0/_0$ ige Lösungen starke Purpurfarbe, 0,002 $^0/_0$ ige Lösungen blaßrosa. Konzentrierte Losungen in AS schwarz. Verdünnte etwas trübe	0,02 $^0/_0$ ige, deutlicher und starker Lichtkegel. dessen einzelne T. an d. Grenze ultramikrosk. Sichtbarkeit liegen. Die Teilchen von gelber Farbe
IV. Fr. (0,25—0,15)	0,05 $^0/_0$ ige Lösungen dunkelrot, 0,01 $^0/_0$ ige Lsg. scharlach bis orange. Konzentrierte Lösungen in der AS. schwarz. Verdünnte keine Trübung	0,1 $^0/_0$ ige Lösungen mit stark. Lichtkegel, welcher infolge Absorption rötlich erscheint. Beim Verdünnen wird der Lichtkegel gelblich. Koagul. wirken wie bei Fr (— 0,25)
V. Fr. (— 0,25)	0,2 $^0/_0$ ige Lösungen tiefbraungelb. Völlig klar in DS. In AS. schwarz. Bei 0,01 $^0/_0$ hellgelb und in DS. und AS. völlig klar	0,1 $^0/_0$ ige Lösungen mit sehr schwachem Lichtkegel von bläulicher Farbe. Koagulatoren machen die Lichtkegel stärker und lassen dann Submikronen von bläulicher Farbe erscheinen

Verwendet man mit organischen Kolloiden geschützte Präparate, so ergeben sich erheblich kompliziertere Verhältnisse,

[1]) Aus praktischen Gründen wurde die Tabelle umgestellt. Die Bezeichnung der Fraktion gibt das Verhältnis des Koagulators in Mol zum Volumen des Sols im Liter (SVEN ODEN).

und eine Deutung der Beobachtungen wird außerordentlich erschwert. Aus der tabellarischen Zusammenstellung (S 68) einer Anzahl von Beobachtungsreihen (GUTBIER l. c.) erkennt man am besten, daß bei der Darstellung eines Silberhydrosols in Gegenwart eines Schutzkolloides dieses fur die Farbe des Sols von erheblicher Bedeutung ist Bei diesen Versuchen wurde 0,1 %ige Silbernitratlösung mit frisch bereiteter Hydrazinhydratlösung reduziert

Gewisse Verwandtschaft mit diesen Versuchen hat das Verfahren, welches LIESEGANG zum Studium der Farben des kolloiden Silbers benutzte, indem er eine Silbernitratlösung mit einer Gelatinelösung mischte und dann mit Hydrochinon reduzierte. Dabei nahm das Gemisch nacheinander die Farben Gelb, Orange, Braun, Oliv, Grunschwarz und schließlich Blauschwarz an Durch Ausgießen der Flussigkeit auf Glasplatten und schnelles Trocknen konnte LIESEGANG [1]), ebenso wie LÜPPO-CRAMER [2]), die einzelnen Stadien fixieren. Daß bei dem Zustandekommen der einzelnen Farbtöne die Teilchengröße eine Rolle spielt, wie LIESEGANG annimmt, unterliegt wohl keinem Zweifel. Daneben durfte die Gestalt der Submikronen und ihre Lagerung zu einander, sowie die Art der Raumausfullung (Primär- oder Sekundarteilchen) hierfur von ausschlaggebender Bedeutung sein. Das Reduzieren in Gegenwart eines Schutzkolloides kompliziert die Verhältnisse ganz erheblich, wie auch aus den Beobachtungen von HIEGE [3]) und REITSTÖTTER [4]) (s. u.!) hervorgeht.

PAAL [5]) reduzierte ein Silberoxydhydrosol in Gegenwart von Protalbin- oder Lysalbinsäure mit ammoniakalischem Hydrazin und erhielt so blaue Silbersole, während ein Zusatz von Ferrocyankalium rubinrote Hydrosole lieferte. Hier sind die Ver-

---

[1]) LIESEGANG, Ztschr f. wissensch Photogr. Bd. 14, S 343 1915

[2]) LÜPPO CRAMER, Koll Ztschr. Bd. 7, S 99 1910; ebenda Bd. 9, S. 74. 1911, ebenda Bd. 14, S. 190. 1914

[3]) HIEGE, Inaug. Diss. Göttingen 1914

[4]) REITSTÖTTER, Inaug Diss. Göttingen 1917.

[5]) PAAL, Ber Dtsch. Chem Ges. Bd 35, S. 2224 1902 u Ztschr f angew. Chem. Bd 35, S 601 1912.

haltnisse vollkommen unubersichtlich, denn wir wissen aus PAALS eigenen Arbeiten, daß diese beiden Schutzkolloide selbst stark reduzierend wirken Wir haben also ein Gemenge, in dem neben Silber kolloides Silberoxyd, ein reduzierend wirkendes Schutzkolloid, ein starkes Reduktionsmittel und ein Elektrolyt enthalten ist, welcher auf Keimbildung resp Keimwachstum Einfluß ausuben kann

Der Vollstandigkeit halber sei hier noch auf die Arbeiten von LÜPPO-CRAMER[1]) sowie von SCHAUM[2]) zusammen mit LANG und MARX uber die Farbe von Photochlorid und kolloidem Silber erwähnt Zur Herstellung der fur diese Untersuchungen erforderlichen Silberhydrosole hat LÜPPO-CRAMER folgende Vorschrift gegeben Zu je 10 ccm einer 2%igen Gelatinelösung werden abnehmende Mengen „Keimsol" (von 2,7 bis 0,1 ccm) hinzugesetzt und nach grundlichem Durchmischen je 0,4 ccm einer 10%igen Silbernitratlösung und einer 10%igen alkoholischen Hydrochinonlösung zugefugt Ferner wurde eine von LUMIÈRE und SEYEWETZ[3]) angegebene, etwas modifizierte Methode benutzt 18 g $Na_2SO_3 \cdot 7\,H_2O$ und 0,75 g $AgNO_3$ in 100 ccm Wasser gelöst, bildet die Lösung I, 2 g desselben Na_2SO_3 und 2 g Phenylendiamin in 100 ccm Wasser die Lösung II Der Gehalt der Versuchsflussigkeit an Gelatine kann zwischen 0,04 und $0,4\%$ schwanken. Wenn man zu 0,1 ccm „Keimsol" die nötige Menge Gelatine und 2 ccm der Lösung II zugesetzt hat und dann im Laufe einer Viertelstunde tropfenweise 6 ccm der Lösung I zufugt, bekommt man die Farbenskala Gelb, Gelbrot, Rot, Purpur, Violett, Blau und Blaugrun[4]).

Die Schutzkolloide sind aber noch in anderer Weise von Bedeutung fur die Farbe der Silberhydrosole, wie Beobachtungen von VOIGT[5]) zeigen. Als ein besonders gunstiges Objekt fur diese Untersuchungen erwies sich das Handelspräparat

---

[1]) LÜPPO-CRAMER l. c

[2]) SCHAUM u LANG u MARX, Koll Ztschr Bd 28, S 243 u Bd 31, S 64.

[3]) LUMIÈRE u SEYEWETZ l c

[4]) Siehe auch ZSIGMONDY, Kolloidchemie, 5. Aufl, Kap 17—22

[5]) VOIGT, Bioch Ztschr, Bd 96, S 248 1919, Koll. Ztschr Bd 30, S 243. 1922

„Dispargen“ in seiner ursprunglichen (roten) Form: es ist dies dasselbe, was VOIGT bei seinen fruheren Untersuchungen als „R u. Sch-Silber“ bezeichnet Es zeigte sich namlich, daß dieses Silbersol auf einen Zusatz von gleichen Mengen verschieden konzentrierter Salzlösungen seine ursprunglich dunkelkarminrote Farbe in auffallender Weise veranderte. Mit steigendem Salzgehalt durchlief das Silbersol die Farben Dunkelrot, Zinnoberrot, Orange, Strohgelb bis zum ausgesprochenen Hellgelb Noch auffälliger erscheint der Farbenwechsel des neueren, grünen Präparates, das auf das Hinzufügen von n/1000 Salzsäure in verschiedenen Mengen einen Farbumschlag von Grun in Rot zeigt und mit steigender Menge der Salzsaure eine erheblich uber den Grad der Verdünnung hinausgehende Aufhellung erfährt. Auch andere geschutzte Handelspraparate weisen innerhalb engerer Grenzen derartige Veranderungen des Farbtones auf, wie noch nicht veröffentlichte Versuche ergaben, zugleich war zu erkennen, daß der Grund fur diese Farbanderungen in Veränderungen des Schutzkolloides liegt

ZSIGMONDY [1]) hat beobachtet, daß ungeschutztes kolloides Silber, in Gegenwart von Goldkeimen durch Reduktion hergestellt, gelbe bis braune Farbtöne in der Durchsicht aufweisen, solange es vorzugsweise aus Primarteilchen besteht. Im Anschluß daran haben VOIGT und HEUMANN [2]) mit Hilfe von Silber- und Goldkeimlösungen Silbersole hergestellt, welche sich zum Studium der Ursachen für die verschiedene Farbung von kolloidem Silber besonders gut eignen. Es ist mit diesem Ausgangsmaterial auch möglich, auf Gleichfarbigkeit der Submikronen hinzuarbeiten.

Von besonderer Bedeutung fur die Erklärung der verschiedenen Farben des kolloiden Silbers dürften auch die Beobachtungen von HAMBURGER [3]) sein. HAMBURGER untersuchte eingehend die Niederschläge, welche sich beim Verdampfen von

---

[1]) ZSIGMONDY, Ztschr. f. phys. Chem, Bd. 56, S 77 1906

[2]) VOIGT u HEUMANN, Ztschr f anorg Chem Bd. 164, S 409. 1927; ebenda Bd 169, S 140 1928.

[3]) HAMBURGER, Koll Ztschr Bd 23, S. 177. 1918

Silber im Hochvakuum bilden, und fand, daß diese zuerst eine hellgelbe Farbe zeigten. Es trat dann im Laufe der weiteren Verdampfung eine fortschreitende Verfarbung ein, die Niederschläge wurden orange, rot, violett und schließlich blau Bei der Untersuchung im Ultramikroskop fand HAMBURGER die roten, violetten und blauen Niederschläge stets gut auflösbar, die gelben dagegen selten Dementsprechend war auch die Intensitat des reflektierten Lichtes bei den gelben Submikronen erheblich geringer als bei den anderen. Bei diesen Niederschlägen, die man mit KOHLSCHÜTTER[1]) ebenso wie die Silberspiegel als Kolloide ohne Dispersionsmittel auffassen kann, wird man die Unterschiede in der Farbe nicht ausschließlich auf die verschiedene Größe der Submikronen zuruckfuhren können,wie sie durch regulares Wachstum herbeigeführt wird, man muß vielmehr auch die Möglichkeit der Bildung von Sekundarteilchen berucksichtigen. Daß tatsächlich das Zusammentreten von Submikronen und damit auch eine irregulare Form der Teilchen fur das Zustandekommen gewisser Farben beim kolloiden Silber eine Rolle spielt, geht aus der Beobachtung HAMBURGERS hervor, daß die Farben der im Hochvakuum durch Zerstauben erhaltenen Niederschlage sich bei der Beruhrung mit Luft in der Richtung Gelb-Rot-Blau vertiefen. Nach beendeter Verdampfung und erfolgter Abkuhlung ist ein reguläres Heranwachsen der Submikronen ausgeschlossen; dagegen können unter dem atmospharischen Druck die vorher locker aneinander gelagerten Submikronen wohl enger zusammengepreßt werden. Fur die Richtigkeit dieser Anschauung spricht neben Beobachtungen an gleichteiligen Silbersolen auch die Tatsache, daß bei den Versuchen HAMBURGERS das Bedecken der Niederschlage mit Kanadabalsam vor dem Öffnen der Vakuumröhre diese Verfarbung verzögert. Der uber die Niederschläge ausgegossene Balsam verhindert zunachst ein Zusammentreten der Submikronen, bei fortschreitendem Verdunsten seines Lösungsmittels tritt jedoch ein Schrumpfen der Balsammasse ein, das nun seinerseits die Teilchen näher aneinander preßt.

---

[1]) KOHLSCHÜTTER, Koll. Ztschr. Bd. 12, S 289 1913

Die bisher gemachten Beobachtungen lassen die Annahme gerechtfertigt erscheinen, daß die Farbe des Sols bestimmt wird 1. durch die Teilchengröße, 2 durch die Teilchenform, 3. durch die Dichte der Packung. Darauf fußend ist es uns nur möglich, zunachst folgende Tatsachen festzulegen Ungeschutzte Silberhydrosole mit gleichförmigen Teilchen von annahernd gleicher Größe weisen im durchfallenden Licht rein gelbe bis gelbbraune Farben auf, im auffallenden erscheinen sie kaum getrubt. dagegen oft in der Komplementärfarbe opalisierend Die gelben Sole sind sehr feinteilig, der zunehmenden Teilchengröße entspricht ein dunklerer Farbton, dabei geht die Farbe der Beugungsscheibchen vom Violett uber Hellblau zum Blaugrun.[1] Hierher gehören in erster Linie die nach der Keimmethode dargestellten Sole, gleichgultig ob sie mit Gold- oder Silberkeimen bereitet worden sind Diese Tatsache ist fur die Beurteilung der Bedeutung der Teilchenfarbe und ihrer Abhangigkeit von der Teilchenform nicht ohne Bedeutung. Auf Grund der Tatsachen, die im I. Bande in Kap 21 mitgeteilt worden sind, müssen wir die Au_p-Amikronen als massiv erfüllte annähernd wurfelförmige Gebilde (Oktaeder?) ansehen; von den Ag_p-Amikronen durfen wir das gleiche annehmen, denn beide Keimarten ergeben die gleichen gelben Sole mit blauen bis grunen Submikronen. Demnach ist der Rückschluß gestattet, daß innerhalb gewisser Grenzen bei der entsprechenden Versuchsanordnung durch regulares Wachstum entstehende Silbersubmikronen blaue bis blaugrüne Farbe der Ultramikronen, bezw gelbe, gelbbraune, gelbrote Farbtöne der Hydrosole als Charakteristikum aufweisen müssen. Diejenigen Silbersole, welche im auffallenden Lichte eine deutliche, graugrüne, graubraune oder graue Trubung aufweisen, sind niemals so einheitlich und enthalten Teilchen von allen möglichen Farben. Derartige Sole erhält man meist, wenn man ohne Keime arbeitet, und es liegt nahe, eine Abweichung von der regulären Form als Ursache für die Ungleichmäßigkeit der Submikronen anzusehen Die auch an anderer Stelle erwähnte Neigung des Silbers zu irre-

[1]) Vergl Wo. OSTWALD, Grundr d Kolloidchemie I Aufl., S. 222 u. f

gulärem Wachstum sowie gewisse Koagulationsvorgange, die zur Bildung von Sekundarteilchen fuhren, werden daran Anteil haben Weshalb und unter welchen Bedingungen dies eintritt, wieviel im einzelnen Koagulation, Packungsdichte und irreguläres Wachstum dabei bedeuten, ist noch vollstandig unerforscht. Man braucht sich nur zu vergegenwärtigen, daß es bei der nötigen Vorsicht wohl gelingt ohne Anwesenheit von Keimen durch Reduktion mittels Formol ein Goldsol mit uberwiegend grunen Submikronen zu erzielen, was beim Silber wohl uberhaupt nicht möglich ist [1])

Fur das eigentumliche Verhalten des Silbers bei der Reduktion mit Wasserstoff nach KOHLSCHÜTTER, das eine eigenartige Abhängigkeit der Farbe von dem Material des Reduktionsgefaßes zeigt, gibt es zunachst ebensowenig eine befriedigende Erklarung, wie fur das Auftreten von dunkelgrunen, tiefroten oder blauen Silbersolen in einer Reduktionsreihe

Wieviel komplizierter liegen nun gar die Verhältnisse, wenn die Reduktion in Gegenwart von Schutzkolloiden vor sich geht, wie dies bei den fabrikatorisch hergestellten Sorten von kolloidem Silber zu sein pflegt! Wenn man die Beobachtungen von HIEGE [2]) und REITSTÖTTER [3]) auf das Silber ubertragt, so ist ja ein regulares Wachstum der Submikronen in Gegenwart eines Schutzkolloides kaum zu erwarten. Doch scheinen hier Ausnahmen möglich; denn die von VOIGT [4]) durch Bestrahlung in Gegenwart von Gummiarabikumlösung dargestellten Silbersole enthielten vorwiegend blaugrune Submikronen, die wir einstweilen als durch regulares Wachstum entstandene und massiv erfullte Teilchen ansehen

---

[1]) Die von VOIGT und HEUMANN (l. c) mit Formol in Gegenwart von größeren Mengen Alkali hergestellten Ag-Sole weichen so stark von allen anderen reinen Silbersolen ab, daß sie nicht hierher gezählt werden können, auch ist es bisher noch nicht gelungen, sie genau zu charakterisieren.

[2]) HIEGE l c.

[3]) REITSTÖTTER l c

[4]) VOIGT, Koll Ztschr Bd 43, S 30 1927

KAPITEL XI.

Koagulation des kolloiden Silbers.

Bezüglich der Koagulation des kolloiden Silbers kann in weitgehendem Maße auf die Darstellungen in Kap 25 und 26 des ersten Bandes dieser Sammlung Bezug genommen werden; handelt es sich doch um Vorgänge, welche sich im Prinzip nach denselben Gesetzen, wie beim kolloiden Gold abspielen So können die Ergebnisse einer großen Anzahl mit kolloidem Gold ausgeführter Untersuchungen ohne nennenswerte Abwandlungen auf das kolloide Silber übertragen werden, soweit es sich um theoretische Fragen und um die Deutung beobachteter Erscheinungen handelt Über die Koagulation des kolloiden Silbers liegen nur wenig systematische Untersuchungen vor, auch ist zu beachten, daß zu diesen vorzugsweise das CAREY LEAsche Silber benutzt worden ist, das wir nach den heute gültigen Anschauungen nicht als reines, also ganz schutzkolloidfreies kolloides Silber ansehen dürfen. So sind denn die mit diesem Material erhaltenen Resultate nicht ohne weiteres als charakteristisch für das (schutzkolloidfreie) kolloide Silber zu betrachten, und es muß auch an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß die Reaktionen kolloider Metalle weitgehend durch schutzkolloidartige Beimengungen beeinflußt werden (ZSIGMONDY).[1])

LOTTERMOSER und V MEYER[2]) fanden, daß CAREY LEAsches Silber schon durch geringe Mengen der Alkali- und Ammoniumverbindungen der Halogen- und Rhodanwasserstoffsäuren als unlösliches Silber ausgefällt wird Das Gleiche wird nach ihren Beobachtungen durch noch geringere Mengen von Schwermetallsalzen erreicht; Eisen- und Quecksilberchlorid führte zur Bildung von Chlorsilber. Alkali- und Ammoniumsalze von

---

[1]) ZSIGMONDY, Lehrbuch der Kolloidchemie, 5 Aufl, Bd 1, S 227

[2]) LOTTERMOSER u V MEYER, Journal f prakt. Chemie, NF Bd 56, S. 246

Sauren, deren Silbersalze löslich sind, bewirken nach ihnen nur eine partielle Ausfallung von unlöslichem Silber, wahrend ein betrachtlicher Teil des ausgeflockten Silbers löslich bleibt Die Verfasser deuten diese Erscheinung als eine Art von „Aussalzen". Nach ihren Erfahrungen sind hierzu erheblich größere Salzmengen erforderlich, als von den zuerst angegebenen Elektrolyten, doch bleiben bei gleichen Versuchsbedingungen die benötigten Mengen aquivalent, z B. fur 25 ccm eines 0,1 %igen Ag-Hydrosols je 14 ccm einer Normallösung von Na_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$, KNO_3, $NaO(COCH_3)$ Neben der Konzentration war nach ihren Beobachtungen auch die Dauer der Einwirkung von Bedeutung, so wurde von schwacheren Säuren bei tropfenweisem Zusetzen weniger gebraucht, als im Vergleich zu starkeren proportional ihrer Affinitatsgröße zu erwarten gewesen ware

WOUSTRA[1]) arbeitete mit verschiedenen Silberhydrosolen (er verwendete neben solchen nach CAREY LEA resp. PRANGE und nach MUTHMANN auch durch elektrische Zerstaubung nach BREDIG bereitetes kolloides Silber) und weicht in seiner Versuchsanordnung nicht unerheblich von der sonst ublichen ab. Wenn er den verschiedenen Elektrolytlösungen „die gleiche Anzahl Tropfen" seiner Silberhydrosole zufugt, so schafft er dadurch naturlich ganz andere Verhältnisse, als wenn man umgekehrt verfahrt oder gar dem Silbersol die ganze Menge der Elektrolytlösung auf einmal zusetzt. Neben der Beobachtung, daß von den untersuchten Elektrolyten das $PbCl_2$ als einziges Chlorid nicht zur Bildung von AgCl fuhrte, sondern mit LEAschem Silber einen roten Niederschlag erzeugte, erscheint die Reaktion des MUTHMANNschen Silbers aufallend, das mit $PbCl_2$ einen roten Farbton annahm, bei langem Schutteln aber unter Umschlag in Grun koagulierte. Ferner machte WOUSTRA interessante Beobachtungen uber Wechselbziehungen zwischen Elektrolytlösungen einerseits und Art der Herstellung und Alter der Silberhydrosole andererseits (S. 619 Tab I)

FREUNDLICH und LOENING[2]) verwerteten zu ihren Unter-

[1]) WOUSTRA, Ztschr f phys Chemie, Bd 61, S 5. 1908

[2]) FREUNDLICH u LOENING, Koll Chem. Beihefte, Bd 16, S 8

suchungen ebenfalls LEAsches Silber Uns interessieren hier zunachst die Flockungswerte, welche die Verfasser fur die verschiedenen Elektrolyte bestimmten, als Mittelwert zwischen der Elektrolytmenge, welche vollstandige Ausflockung herbeifuhrt, und derjenigen, die dies gerade nicht mehr vermag (in Millimol ausgedruckt), der Flockungswert entspricht nach ihren Beobachtungen im allgemeinen der Wertigkeitsregel.

Tabelle XII

Flockungswerte γ von Elektrolyten in Gummi arabicum-Silbersolgemischen.

Gummi arabicum mg/L	für γ $NH_4(NO_3)$	$Sr(NO_3)_2$	$La(NO_3)_3$
0	21	0,52	0,026
20	—	0,54	0,037
40	—	0,59	0,047
100	—	0,64	0,079
200	21	0,86	0,21
300	—	1,2	0,58
400	37	1,5	1,16
1000	$>$ 99	8,6	—

Tabelle XIII.

Die Werte der vorigen Tabelle umgerechnet auf den Anfangswert 1,0.

Gummi arabicum mg/L	$NH_4(NO_3)$	$Sr(NO_3)_2$	$La(NO_3)_3$
0	1,0	1,0	1,0
20	—	1,03	1,42
40	—	1,13	1,81
100	—	1,23	3,04
200	1,0	1,65	8,08
300	—	2,31	22,3
400	1,76	2,89	44,6
1000	4,71	16,5	—

Mit POWIS[1]) nehmen die Verfasser an, daß einwertige Kationen wahrscheinlich die Teilchen nicht genügend zu entladen vermögen, wie dieses bei den zwei- und dreiwertigen Kationen der Fall ist, und erklaren die Koagulation nach Zusatz von einwertigen Kationen durch Dehydratation oder ahnliche Vorgänge.

[1] POWIS, Journ Chem Soc., Bd 109, S. 734

Tabelle XIV

Flockungswerte γ für $Sr(NO_3)_2$ bei verschiedenen Silbersol-Gelatinekonzentrationen.

Gelatinemenge mg/L	Gehalt des Silbersols an Ag g/L 0,375	0,75	1,5
0	0,55	0,55	0,55
5	0,46	0,50	—
10	0,22	0,42	0,52
15	0,0[1])	—	—
20	0,0[1])	0,28	0,46
30	geschützt	0,0[1])	—
40	"	0 0[1])	0,23
50	"	geschützt	0,14
60	"	"	0,0[1])
80	"	"	0,0[1])
100	"	"	geschutzt

The Svedbergs[2]) Untersuchungen sind ebenfalls an Leaschem Silber vorgenommen Es gelang ihm, das sehr ungleichteilige Silberhydrosol durch fraktionierte Fällung (siehe S 70) mittels NH_4NO_3-Lösung in eine Anzahl von einigermaßen gleichteiligen Fraktionen zu zerlegen, deren letzte in Farbe des Sols und der Beugungsscheibchen etwa einem guten Ag-Hydrosol nach der Keimmethode entsprach.

Die Koagulationsversuche von Pappada[3]) wurden in erster Linie mit kolloidem Silber ausgeführt, das durch elektrische Zerstäubung gewonnen worden war, und ergaben keine wesentlichen Abweichungen von den bisher mitgeteilten Beobachtungen. Pappada fand die Abhängigkeit des Koagulationsvermögens von der Wertigkeit bestätigt, und stellte für die (am wenigsten wirksamen) einwertigen Kationen die von anderen auch für kolloides Gold gefundene Fällungsreihe H > Cs > Rb > K > Na > Li auf. Das Zustandekommen der Koagulation stellt sich Pappada in der Weise vor, daß die diffundierenden Ionen der Elektrolyte gegen die Kolloidteilchen stoßen und deren Bewegung (Brownsche) beeinflussen Die weniger schnell diffundierenden Na- und Li-Ionen fuhren nach

[1]) Bedeutet. Flockt von selbst.
[2]) The Svedberg, Ztschr. f. phys. Chemie, Bd 79, S 699 1912.
[3]) Pappada, Koll. Ztschr., Bd. 9, S 265 1911

seiner Anschauung in der Zeiteinheit weniger und schwachere Stöße gegen die Submikronen aus, als die schneller diffundierenden Cs-, Rb- und K-Ionen Zu den Ansichten des Verfassers, die gewissen Widerspruch herausfordern, gehört auch die folgende ,,Wird die BROWNsche Bewegung des Teilchens nicht beeinflußt, so kann es nach meiner Ansicht die elektrische Doppelschicht nicht neutralisieren und verbleibt in kolloidem Zustande.'' Hier durften Ursache und Wirkung nicht auseinander gehalten sein. Über das ,,Koagulum'' berichtet PAPPADA, daß er es bei Silber stets pulverig und fast immer von schwarzer Farbe fand, daß er aber bei der Koagulation durch Nitrate und Sulfate einen Niederschlag von tiefdunkelroter Farbe erzielte

Die ersten Untersuchungen uber die Koagulation eines schutzkolloidfreien und praktisch gleichteiligen Silberhydrosols sind von VOIGT und HEUMANN[1]) angestellt worden, wobei sie ihr Augenmerk neben anderen Erscheinungen auf die bei der Koagulation auftretenden Farben richteten. Zugleich haben sie m W zuerst versucht, uber den Einfluß des Herstellungsverfahrens eines Silbersols auf den Koagulationsvorgang Aufschluß zu geben Ein prinzipiell wichtiger Unterschied zwischen dem kolloiden Gold und kolloiden Silber tritt schon bei den ersten Koagulationsversuchen zutage: der Koagulationsvorgang verlauft beim Gold praktisch unabhängig von der Natur des hierzu verwendeten Elektrolyten über die Farben Rot — Purpur — Violett. Bei der Koagulation des kolloiden Silbers treten aber ganz verschiedene Farben auf, die offenbar in Beziehung zu der Natur des angewandten Elektrolyten stehen; wir werden später sehen, daß auch noch andere Bedingungen dabei in Frage kommen Von den in der Tabelle XV (S 83) zusammengestellten Beobachtungen erscheint besonders die zweite senkrechte Reihe von Bedeutung, weil sie die Farbunterschiede bei der Koagulation desselben Silberhydrosoles mit einer größeren Anzahl von Elektrolyten erkennen läßt, auch in der ersten senkrechten Reihe treten diese Verschiedenheiten bei einer kleineren Anzahl von

[1]) VOIGT u HEUMANN, Ztschr f anorg Chem, Bd. 173, S 27 1928.

Versuchen noch deutlich genug zutage. Überblickt man die ganze Zusammenstellung, so treten zwei Farbskalen auf, von denen die eine von Gelb über Grün, die andere von Gelb über Rosa verläuft und entweder in Violett oder in Braungrün bezw. Grün endet. Interessant ist aber, daß auch die Darstellungsweise der einzelnen Silbersole nicht ohne Einfluß auf die Farbe bei der Koagulation zu sein scheint, besonders klar tritt dies bei den Versuchen mit Na_2SO_4 und Na_2HPO_4 zutage. Man könnte versucht sein, die vom Reduktionsprozeß stammenden Beimengungen dafür verantwortlich zu machen, doch lassen sich die unter Verwendung von Na_2SO_4 gemachten Beobachtungen dagegen anführen: das mit Ag_p-Keimen durch Reduktion mit Hydrazinsulfat gewonnene Silberhydrosol koaguliert nicht nur anders als das mit ätherischer Phosphorlösung oder Hydrazinsulfat ohne Keime dargestellte, sondern es unterscheidet sich auch durch die Farbenskala deutlich von dem in gleicher Weise mit Au_p-Keimen bereiteten. Diese Beobachtungen könnten wohl zur Annahme bestimmter verschiedener Wachstumstendenzen für die Ag-Submikronen führen — ohne uns allerdings über deren Ursachen Klarheit zu geben —, für die auch andere Erfahrungen zu sprechen scheinen.

Die Erfahrung hat gelehrt, daß über eine bestimmte ziemlich niedrige Konzentration hinaus Silber- und Goldhydrosole nicht haltbar sind, sie koagulieren, wenn der Teilchenabstand ein bestimmtes Mindestmaß unterschritten hat, um so mehr, als mit der zunehmenden Menge der kolloid zerteilten Substanz auch die Konzentration der bei der Herstellung entstehenden elektrolytartigen Reaktionsprodukte zunimmt (vgl. Bd. I, S. 146—49). Doch sind auch Fälle bekannt, in denen der Teilchenabstand und die Ag-Konzentration unverändert bleiben und dennoch eine Koagulation eintritt, so z. B. infolge langdauernder Dialyse. Bei den geschützten Silberhydrosolen spielt eine Verminderung des Teilchenabstandes, soweit ersichtlich, keine Rolle, lassen sie sich doch sogar vollkommen eintrocknen, ohne die Fähigkeit einzubüßen, jederzeit in Wasser wieder in feine Zerteilung zu gehen. Dagegen vertragen keineswegs alle geschützten Silberhydrosole ein beliebig weitgehendes Verdün-

Tabelle XV. Koagulation der Silberhydrosole nach verschiedenen Darstellungsmethoden

Elektrolytlösungen	$Ag_{N_2H_4H_2O}$ mit Au_P 125 cm³ Ag_2O + 0,5 cm³ Au_P + 20 cm³ Hydrazinhydrat 0,06 %, grüne, kaum rote Teilchenzahl 28,5 in 281 μ³	$Ag_{N_2H_4H_2O}$ mit Ag_P 125 cm³ Ag_2O + 1,5 cm³ Ag_P + 20 cm³ Hydrazinhydrat 0,06 %, grüne, einige rote Teilchenzahlen 38,8 in 281 μ³	Ag_{HCHO} mit Au_P [125 cm³ Ag_2O-Lsg + 0,5 cm³ Na_2CO_3] aufgekocht + [2 cm³ Au_P + 1,5 HCHO] blaue submikr Zahl 15,5 in 281 μ³	Ag_{HCHO} mit Ag_P [125 cm³ Ag_2O-Lsg 0,001 % + 0,5 cm³ Na_2CO_3] aufgekocht + [20 cm³ Ag_P + 1,5 cm³ HCHO(1/50)] amikroskopisches Sol	Ag_P Agp-Sol mit Phosphor
$PbCl_2$	gelb, rosa, rot, graurot	gelb, rosagelb, rosa, weißtrübrosa	gelb, rosagelb rosa, rosaweißtrüb	gelb, rosagelb, trübgelbrosa	gelb, rosagelb, rosaweißtrüb
Na_2SO_4	gelb, gelbgrün, grün	gelb, rosagelb, graurosa	gelb, gelbrosa, grünblau	gelb, rosagelb, rosa, rosaviolett	gelb, rosa, violett, violettblau, grünblau
$NaNO_3$	gelb, schmutzig gelbgrün	wie mit Na_2SO_4	gelb, gelbrosa, grünblau	gelb, rosagelb, rosa, rosaviolett	gelb, rosa, rosaviolett, blauviolett, grünlichblau
NH_4CNS	gelb, graugelb, fast grau	gelb, hellgelb, graugelb	gelb, hellgelb, grüngelb, gelbgrün	gelb, hellgelb, graugelb, grüngraugelb	gelb, hellgelb, gelbgrau
KBr	gelb, grün, graugrün	gelb, rosagelb, graugelb	gelb, rosagelb, grüngelb, gelbgrün	gelb, hellrosagelb, trübgrau	gelb, rosa, rot, rotviolett, blauviolett, grünblau
NaCl	gelb, weißgrün, schmutzig grau	gelb, rosagelb, gelb, violett, grau	gelb, rosagelb, rosa, gelbgrün	gelb, hellrosagelb, trübgrau	gelb, rosa, rot, rotviolett, blauviolett, grünblau
NH_4NO_3	gelb, grün, graugrün	gelb, rosagelb, graurosa	gelb, gelbrosa, grünblau	gelb, rosagelb, rosa, violettrosa (keine weit Farbenänderung)	gelb, rosa, rosaviolett, blauviolett, grünblau
$NaNO_2$	gelb, gelbgrün, olivgrün, grüngrau	—	gelb, gelbrosa, rosa, rosagraugelb, graugrün	gelb, rosagelb, rosa, rosaviolett	gelb, rosa, rotviolett, blauviolett, grünblau
Na_2HPO_4	gelb, rosa, rot, violett, grünblaugrau	—	gelb, gelbrosa, rosa, violettgrün, graugrün	gelb, rosagelb, rosa, rosaviolett	gelb, rosa, rotviolett, blauviolett, grünblau
$Al_2(SO_4)_3$	gelb, rosagelb, grau	gelb, rosagelb, violettrosa, violettgrau	gelb, rosagelb, graugelb, grüngelb, gelbgrün	gelb, rosagelb, graurosagelb	gelb, rosa, rot, violettrot, grauweiß
H_3PO_4	gelb, rosagrau, gelb, grau	gelb, rosagelb, rosa, graurosa, grau	gelb, hellgelb, grüngraugelb	gelb, hellgelb, graugelb	gelb, rosagelb, violettrosa, hellgrau

nen VOIGT[1]) hat diese Verhaltnisse an zwei Handelspraparaten studiert, die Tabelle gibt eine kurze Zusammenstellung der Beobachtungen Zum Verstandnis derselben sei bemerkt, daß beide Praparate zu medizinischen Zwecken in doppelter Form in den Handel gebracht werden, einmal als Trockenpraparat, außerdem auch in Lösung Beim Kollargol macht die Fabrik schon darauf aufmerksam, daß nur eine 12 %ige Lösung langer unverandert haltbar sei, vom Dispargen wird eine 2 %ige Lösung in Ampullen abgegeben, die zuweilen etwas Bodensatz aufweist Als Schutzkolloide dienen bei beiden Eiweißabbaukörper, das trockene Kollargol enthalt etwa 12 %, das Dispargen dagegen etwa 65 % Schutzkolloid

Tabelle XVI

Kollargol.

12 % unverandert.
2 % nach 48 Stunden deutlich abgesetzt, schmutzig elfenbeinfarben.
0,2 % ebenso.

0,2 % Kollargol + H_2O		Bodensatz innerhalb 12 Stunden	später
0,5 ccm	2	deutlich	überall deutlich, anscheinend ziemlich gleichmäßig, schmutzig elfenbeinfarben
	4		
	6		
	8	schwach	
	10		
	12		
	16	nicht erkennbar	
	20		

Dispargen.

2 % nach 48 Stunden geringer Bodensatz, schwarzgrün
0,2 % stark abgesetzt, ebenso.

0,2 % Dispargen + H_2O		Bodensatz innerhalb 12 Stunden
0,5 ccm	2	
	4	vollständig ausgefallen, schwarzgrün
	6	
	8	
	10	
	12	
	16	
	20	

[1]) VOIGT, Koll. Ztschr. Bd 41, S 271 1927

Wenn also bei so gut und ausgiebig gegen Elektrolytfallung geschutzten Silberhydrosolen das Verdunnen mit destilliertem Wasser mehr oder weniger deutlich ein Ausflocken bedingt, so muß man als wahrscheinlich annehmen, daß infolge des verschiedenen Zerteilungszustandes von Eiweißkörpern (des Schutzkolloides) in Salzlösungen verschiedener Konzentration eine Elektrolytverarmung hier eine Rolle spielt. Das ist tatsächlich der Fall, denn die folgende Tabelle zeigt die Wirkung der Verdunnung bei gleichbleibender Silber- und Elektrolytmenge.

Tabelle XVII

n/10. NaCl	H_2O ccm	1 % Dispargen ccm	Farbe	Koagulation
1	0	0,5	Umschlag von grün nach braunrot	Flüssigkeit bleibt klar, kein Bodensatz
1	1	0,5		
1	3	0,5		
1	5	0,5	sofort bilden sich gröbere schwarzgrune Flocken	etwa $^3/_4$ d. Ag setzt zieml. schnell ab
1	7	0,5		
1	9	0,5		alles Ag fällt schnell aus Flüssigkeit wasserklar
1	11	0,5		
1	13	0,5		
1	15	0,5		

Auch diese Beobachtungen zeigen deutlich, wie komplizierte Gebilde die geschützten Silberhydrosole sind Sie dürften auch beweisen, daß die mit einem derartigen Hydrosol gemachten Erfahrungen nicht ohne weiteres auf andere, oder gar auf reine Silberhydrosole ubertragen werden durfen

Kapitel XII.

Organosole.

Eingehendere Untersuchungen uber Organosole liegen mit Ausnahme einer Veröffentlichung von Schneider, auf die noch zuruckzukommen ist, meines Wissens noch nicht vor, dagegen finden sich in der Literatur einige Angaben zur Darstellung von solchen Im Jahre 1892 berichtete Schneider[1]), daß er ein Alkosol des Silbers in der Weise gewonnen habe, daß er ein Silberhydrosol 27 Tage lang gegen absoluten Alkohol diffundieren ließ. Schon in einer Schicht von 2 mm Dicke war dieses Alkosol undurchsichtig, bei genugender Verdunnung zeigte es im durchfallenden Lichte eine chlorophyllgrune Farbe, während es im auffallenden violettbraun und trube erschien Ferner empfiehlt er, Carey Leasches Silber mit absolutem Alkohol auszufallen und mittels Pasteurscher Porzellanröhren abzusaugen, dabei setzt sich nach seiner Beobachtung das kolloide Silber in Form einer bronzefarbenen Kruste an den Wanden der Porzellanröhren ab und ist dann sowohl in Wasser, wie in absolutem Alkohol löslich. 1894 berichtet Schneider[2]) uber Versuche betreffs der Koagulation des Silberalkosols. Als Hinweis fur erneute Untersuchungen, die am besten unter Verwendung eines wirklich reinen und gleichteiligen Silberhydrosols als Ausgangsmaterial anzustellen wären (etwa mit Hydrazinhydrat ohne Alkali in Gegenwart von Goldkeimen bereitetes, vgl S 40) sei hier eine kurze Zusammenstellung seiner Beobachtungen gegeben Indem er 1 ccm des Alkosols mit 5 ccm der zu prüfenden Flussigkeit zusammenbrachte, erhielt er sofort Koagulation mit Isopropylalkohol, normalem und sekundarem Butylalkohol, Trimethylkarbinol, Heptylalkohol, Oktyl- und Allylalkohol, Erythrit, Oktan, Amylen, For-

[1]) Schneider, Ber Dtsch Chem Ges 1891, S 3370

[2]) Schneider, Ztschr f. anorg Chem Bd 7, S 339 1894

maldehyd, Azeton, Äthyläther, Eisessig, Benzol, Benzylalkohol, Metakresol, Triäthylamin, Dimethylanilin, Diäthylanilin, Chinolin. Erst nach Stunden führen bei der geschilderten Versuchsanordnung Trimethylamin und Pyridin Koagulation herbei, während ohne Wirkung bleiben Propyl-, Isobutyl-, Cetylalkohol, letzterer in alkalischer Lösung, ferner tertiärer Butylalkohol, Äthylen, Glyzerin und Phenol.

THE SVEDBERG[1]) empfiehlt die elektrische Zerstäubung von metallischem Silber in Alkohol, sein Schüler NORDENSON[2]) erhielt durch Bestrahlen von Silberplatten in Methyl- und Äthylalkohol sowie in Azeton Silberorganosole, die jedoch von geringer Haltbarkeit waren (siehe Kap. III).

Die Vorschrift zur Darstellung eines Silberorganosols unter Verwendung von Wollfett stammt von AMBERGER[3]), der eine hochprozentige wässerige Silbernitratlösung mit Wollfett verrührt und über Silberoxyd (nach Zusatz von NaOH-Lösung) die Reduktion durch Stoffe, die im Wollfett vorhanden sind, sich vollziehen läßt. —

Der Vollständigkeit halber sei hier noch erwähnt, daß folgende Patente auf die Darstellung von Organosolen erteilt worden sind: Schweizer Patent Nr. 98183, Österreichisches Patent Nr. 101031, Deutsches Reichspatent Nr. 432717 Kl. 30 h und ein Amerikanisches Patent Nr. 1527869. Schließlich kann das durch Deutsches Reichspatent Nr. 388369 Kl. 12g geschützte Verfahren auch zur Darstellung von Organosolen verwendet werden.

Ob z. B. die Oleosole des Silbers, wie sie unter anderem von der Chem. Fabrik v. HEYDEN in Radebeul fabrikmäßig hergestellt werden, zu therapeutischen Zwecken Verwendung finden können, ist meines Wissens noch nicht untersucht worden. Die mit Kollargolsalbe gemachten Erfahrungen (siehe Kap. XIII) lassen dies wohl möglich erscheinen.

---

[1]) THE SVEDBERG, „Herstellung koll. Lösungen". Steinkopf Verl. Dresden 1909, ders., Beibl. z. Ann. d. Physik Bd. 34 S. 1070. 1910.

[2]) NORDENSON, Koll. Beih. Bd. 7, S. 110. 1915.

[3]) AMBERGER, Koll. Ztschr. Bd. 11, S. 97. 1912.

Kapitel XIII.

Medizinisch-Biologisches.

Ehe wir uns nun der Darstellung der praktischen Verwendung des kolloiden Silbers in Biologie und Medizin zuwenden, dürfte es angezeigt erscheinen, einen Augenblick bei der Frage zu verweilen, wodurch die allgemeine Bevorzugung eben dieses Metalles gegenuber dem doch an sich fur wissenschaftliche Untersuchungen zweifellos erheblich geeigneteren kolloiden Golde bedingt ist. Daß Silbersalze verschiedener Art bereits seit langer Zeit in der Medizin verwendet werden, ist ja bekannt, und so war denn der „ungiftigen Silberlösung" (Credé) von vornherein ein beträchtliches Interesse gesichert. Da sich auch die mikroskopische Technik des salpetersauren Silbers bereits lange fur gewisse Zwecke bediente, so lag es nahe, daß auch von dieser Seite her Versuche mit dem neuen Präparat angestellt wurden. Waren also in dieser Hinsicht die Vorbedingungen fur eine allseitige Bearbeitung und Erprobung des kolloiden Silbers erfullt, so wurden sie noch weiter begunstigt durch Tatsachen, deren Bedeutung nicht zu unterschatzen ist. Zunächst war kolloides Silber im Handel zu haben, man war also nicht darauf angewiesen, sich das Material fur seine Untersuchungen in muhsamer Arbeit selber herzustellen, die Sache war also erheblich einfacher, als etwa bei Arbeiten mit kolloidem Gold. Außerdem kam aber hinzu, daß man sich vielfach, in den ersten 10 bis 15 Jahren wohl uberhaupt nicht über die tatsächlichen Verhältnisse klar war und mit dem kolloiden Silber als etwas Bekanntem und Wohldefiniertem arbeitete, wie man sich auch spater vielfach wichtigen Beobachtungen einzelner Forscher verschloß und es unterließ, sich über die Natur seines Versuchsmateriales Klarheit zu verschaffen.

Wir finden infolgedessen Anschauungen, die auch zur Zeit der Veröffentlichung durchaus als abwegig bezeichnet werden

mußten, in zahlreichen Arbeiten, wichtige Angaben fehlen oder sind so nebensächlich behandelt, daß es nicht möglich ist, sich von der Versuchsanordnung eine Vorstellung zu machen, geschweige denn, darauf weiter zu bauen. Zur Charakterisierung von Handelspräparaten ist ein Weg erst in den letzten Jahren von VOIGT[1]) angegeben worden, bei welchen neben dem Metall auch das Schutzkolloid berücksichtigt wird. Wie sehr dieses bisher vernachlässigt wurde, wird sich weiterhin bei der Darstellung verschiedener Versuche zeigen. In kaum einer der vielen Mitteilungen über biologische, diagnostische oder therapeutische Verwendung findet sich ein ausdrücklicher Hinweis darauf, daß es sich bei dem Material um ein geschütztes kolloides Silber handelt, und daß dessen Reaktion bei diesen Versuchen weitgehend durch die Natur und die Menge des beigefügten Schutzkolloides bedingt wird. Dementsprechend sind auch die Folgerungen, die aus den oft sehr fleißigen Arbeiten gezogen werden, für die Kenntnis des „kolloiden Silbers“ als solche gänzlich unbrauchbar, und jeder Versuch, sie dafür nutzbar zu machen, muß scheitern. Daneben finden sich aber auch Veröffentlichungen, welche ohne jede Vorstellung von kolloidchemischen Verhältnissen unternommen worden sind und außerordentlich viel Schaden anrichten können. Es ist hier nicht der Ort, alle derartigen Fehler aufzudecken und kritisch zu besprechen, doch erscheint es angezeigt, ein paar Beispiele zu bringen.

FR. WISCHER[2]) berichtet 1915 über „kolloidales Silber für Injektionszwecke“ offenbar in der Absicht, die richtige Einstellung gegenüber Präparaten von kolloidem Silber für therapeutische Zwecke zu fördern. Dieses an sich durchaus erfreuliche Bestreben wird aber durch eine Reihe von Irrtümern vereitelt. So schreibt der Verfasser z. B.: „Je mehr Schutzkolloid ein Suspensoid enthält, desto stabiler sind seine Sole.“ Es erscheint hiernach so, als ob die in ihrer Schutzwirkung so verschiedenen

---

[1]) VOIGT, Koll. Ztschr. Bd. 29, S. 91 1921, Bd. 30, S. 243 1922, Bd. 34, S. 333 1924, Bd. 41, S. 271 1927, Bd. 43, S. 30 1927. — Bioch. Ztschr. Bd. 96, S. 248 1919. — Dtsch. militärärztl. Ztschr. 1917, H. 21/22.

[2]) WISCHER, Pharmac. Post. 1915.

Schutzkolloide (vergl Goldzahl[1]) sich annahernd gleich waren und ferner, als ob gewissermaßen die Schutzwirkung mit einer Erhöhung der inneren Reibung mehr oder weniger identisch wäre. Der folgende Satz spricht dies denn auch direkt aus ,,Je visköser ein Schutzkolloid ist, desto mehr Teilchen wird es imstande sein, in kolloidaler Schwebe zu erhalten" Wir finden hier also nicht nur eine durchaus nicht zutreffende Beziehung zwischen Schutzwirkung und Viskosität behauptet, sondern außerdem Stabilisierungsmittel und Schutzkolloid miteinander verwechselt, ganz abgesehen von dem Einführen des wenig passenden Ausdruckes ,,kolloidale Schwebe" In der von WISCHER gewahlten Fassung muß auch der folgende Satz als unrichtig beanstandet werden ,,Eine wichtige medizinische und pharmazeutische Eigenschaft der kolloiden Metalle ist noch folgende Die durch Fällung gewonnenen kolloidalen Metalle sind reversibel, — — — dies ist bei den mittels elektrischer Zerstaubung erzeugten Praparaten nicht der Fall, sie sind irreversibel" Hier handelt es sich offenbar um verschiedene ,,Handelspraparate", welche der Verfasser untersucht hat, ohne sich zu vergegenwartigen, daß die von ihm beobachtete Verschiedenheit hauptsachlich durch Schutzkolloide bedingt ist

In einem Aufsatz von W. CARL[1]) findet sich folgender Satz ,,Die Vorschrift, NaCl erst kurz vor dem Gebrauch der kolloidalen Silbersuspension zuzusetzen, findet darin ihre Begrundung, daß durch längeres Verweilen von Eiweißsuspension in Salzlösungen das Eiweiß ausfallt. Durch die Ausfallung des Eiweiß würde das Metallkolloid seine Schutzkraft verlieren — — —" Hier finden wir zunachst eine glatte Umkehrung der bisher allgemein anerkannten Anschauung uber Schutzwirkung, daneben aber auch ein Verkennen eines Vorganges, auf den unter anderen VOIGT[2]) schon vor Jahren hingewiesen hat Es tritt bei Zusatz einer doppelt physiologischen Kochsalzlösung zu den im Handel vorkommenden geschutzten Silberhydrosolen stets eine merkliche Teilchenvergröberung auf, die aber absolut nichts mit einer Ausfallung der als Schutzkolloid dienenden

[1]) CARL, Mediz Klin Bd 15, S 170 1919

[2]) VOIGT, Ther Mon 1914 Sept.

Eiweißsubstanz durch Kochsalz zu tun hat. — Ebenso muß es als irreführend bezeichnet werden, wenn PLEHN[1]) in der „Therapie der Gegenwart" von 1921 schreibt: „Die feine Verteilung (des koll Silbers) wird durch chemische oder elektrische Zerstaubung erreicht und die Teilchen werden durch ein Schutzkolloid — meist Gummizusatz — daran verhindert, zu verklumpen und sich niederzuschlagen. Das Schutzkolloid umgibt die einzelnen Silberpartikel mit einer dunnsten Schicht und stabilisiert das Suspensoid gegenuber der Salzwirkung der Körpersäfte. Bei den anderen, namentlich den auf elektrischem Wege hergestellten Praparaten ist die Größe der Teilchen so gering, daß die abstoßende Wirkung ihrer negativen Ladung genugt, um sie dauernd in Schwebe zu halten, und es deshalb, wenn uberhaupt, so doch nur geringster Mengen Schutzkolloid bedarf " Durch chemische Zerstaubung kann man kolloides Silber nicht herstellen, es sei denn, daß es sich um das Anatzen eines koagulierten Hydrosols — also um eine Art Peptisation — handelt Abgesehen davon, daß die meisten Handelspräparate nicht mit Gummi arabicum, sondern mit Eiweißabbauprodukten geschützt werden, und der Ausdruck „stabilisieren" hierfür nicht zutrifft, auch die Salzwirkung der Körpersafte" als koagulationsförderndes Moment nicht allein in Frage kommt, bleibt nach des Verf Erfahrungen kein Handelspräparat durch Blutserum ganz unbeeinflußt Daß schließlich die durch elektrische Zerstäubung gewonnenen Praparate von kolloidem Silber uberhaupt keines oder nur des Zusatzes geringster Mengen von Schutzkolloiden bedurfen, ist ebenfalls nicht zutreffend; vor allem ist dabei die ganz verschiedene Konzentration zu berücksichtigen.

Wie schon bemerkt, sind die meisten Arbeiten über die biologische und therapeutische Wirkung kolloiden Silbers wissenschaftlich kaum auszuwerten, weil die Resultate eben nur fur das z. Zt. der Versuche vorliegende Material Gultigkeit haben, das aber selber nicht genügend charakterisiert ist. Wir sind also in den allermeisten Fällen uberhaupt nicht in der Lage, frühere Beobachtungen nachzuprufen. Dennoch sollen

---

[1]) PLEHN, Ther d Gegenw Bd 62, S 248. 1921.

die wichtigsten Publikationen hier kurz zusammengestellt werden, denn es wurde sich lohnen, an sie anknupfend mit wohlcharakterisierten Silberhydrosolen die Probleme erneut in Angriff zu nehmen

FOA und AGGAZZOTTI[1]) verglichen elektrisch zerstäubtes Silber verschiedener Teilchengröße und Kollargol in Bezug auf ihre biologischen Wirkungen miteinander Bei diesen Versuchen muß beachtet werden, daß Hunde verhältnismaßig leicht nach intravenöser Injektion von kolloidem Silber in feiner Zerteilung Lungenödem bekamen, bei gröberen Teilchen jedoch Nephritis, Phosphat- und Albuminurie Von Interesse ist ferner, daß sie durch wiederholtes Einspritzen kleiner Dosen eine Toleranz fur das Doppelte der tödlichen Menge erzielen konnten[2]), jedoch ist leider nicht untersucht worden, weshalb uberhaupt kolloides Silber intravenös injiziert tödlich wirken kann. GOMPEL und HENRI[3]) suchten spektrographisch das injizierte kolloide Silber nachzuweisen, AXENFELD[4]) beobachtete, daß Blut auf Kollargol stark fallend wirkte, ebenso Hamoglobin, wahrend Serum eine deutliche Schutzwirkung hatte, CORSALETTI[5]) benutze Kollargol zur Unterscheidung von Flexoren und Extensoren ASCOLI[6]), BOURGUIGNON[7]), PORTIG[8]) und FEDELI[9]) berichten uber Hamolyse durch geschutzte Silberhydrosole, wahrend CARL[10]) feststellte, daß wenigstens Elektrokollargol in der Blutbahn nicht hamolytisch wirkte ASCOLI und IZAR[11]) berichten uber Steigerung der Leberautolyse durch kolloides Silber, auch beobachten sie eine vermehrte Harnsaureausscheidung nach

---

[1]) FOA u AGGAZOTTI, Biochem Ztschr Bd. 19, S. 1 1909

[2]) Vergl auch KOLLE, Med Klin. Bd 16, S 355 1920 (Kollargol steigert auch die Toleranz gegen Salvarsan)

[3]) GOMPEL u HENRI, Comptes rend Bd 61, S 362 u 388. 1905,

[4]) AXENFELD, Zentralbl f Physiol Bd 22, S 727 1908,

[5]) CORSALETTI, Gaz Op 1911, Bd 32, S 243

[6]) ASCOLI, Kolloid Ztschr Bd 5, S 186 1909, Compt rend de la Soc. de Biol. séance 13/6 1908

[7]) BOURGUIGNON, Thèses médic Paris 1907

[8]) PORTIG, Inaug-Diss Leipzig 1909

[9]) FEDELI, Arch di Pharmac experiment Bd 22, S 199 1916

[10]) CARL, Med Klinik, Bd 15, S 170 1919

[11]) ASCOLI u IZAR, Berlin klin Wschr 1907, Nr 4.

intravenöser, rektaler und oraler Zufuhr von elektrisch zerstaubtem Silber, das mit 0,03 % Gelatine geschutzt war, während ungeschutztes kolloides Silber ohne Wirkung blieb Nach PINCUSSOHN[1]) verstarkt durch elektrische Zerstaubung dargestelltes kolloides Silber (und andere kolloide Metalle) die Wirkung des Trypsins STERN und POENSGEN[2]), auch ELLINGER[3]) studierten die Reaktion des Kollargols mit Liquor cerebrospinalis und glaubten etwas der Goldsolreaktion Gleichwertiges gefunden zu haben.

VOIGT[4]) untersuchte das Verhalten von Kollargol und Dispargen beim Zusammenbringen mit Salzlösungen und Blutserum Das rote (im Gegensatz zu dem jetzt gewöhnlich im Handel erhältlichen grunen) Praparat erwies sich zu derartigen Versuchen als besonders geeignet, weil es seine Farben innerhalb weiter Grenzen zu wechseln vermag (Vergl Kapitel X, „Farbe des kolloiden Silbers“!) Ohne hier auf die Bedeutung des Schutzkolloides fur den Ausfall derartiger Proben naher einzugehen, sei nur bemerkt, daß man gut tut, zunachst wenigstens alle Farbänderungen als ein Zeichen fur die Reaktion des Schutzkolloides, das kolloide Silber hingegen nur als Indikator zu betrachten Von den dort mitgeteilten Beobachtungen sei eine besonders interessante erwähnt Einem Gesunden, der zu Immunisierungszwecken eine Aufschwemmung von Typhusbazillenkultur intravenös injiziert erhielt, entnahm VOIGT I unmittelbar vor der Injektion, II zwei Minuten nach derselben und III 24 Stunden spater je eine Blutprobe und prufte das daraus gewonnene Serum mit Kollargol und Dispargen. In der von VOIGT gewahlten Versuchsanordnung (steigende Verdunnung des Serums mit 0,0625 prozentigem Kollargol oder 0,04 prozentigem Dispargen) zeigten diese drei Serumproben deutliche Verschiedenheit untereinander Die folgende Tabelle gibt den Befund bei den drei Serumproben etwa 16 Stunden nach dem Verdunnen mit dem Silbersol.

---

1) PINCUSSOHN, Biochem Ztschr, Bd. 40, S 207
2) STERN u. POENSGEN, Berlin klin. Wschr Bd 57, S 270 1920.
3) ELLINGER, Ztschr f physiol Chem Bd 116, S 245 1921
4) VOIGT, Bioch. Ztschr Bd 96, S 248 1919.

Tabelle XVIII.

Drei Proben Blutserum 16 Stunden nach dem Verdünnen.

verdünnt auf 1/x	a mit Dispargen 0,04 %			b mit Kollargol 0,0625 %		
	I.	II.	III.	I	II	III.
1/10	hellkarminrot, leicht getrübt	gelbrot, heller als Ausgangslösung	hellrubinrot	braungelb, klar	dunkelzinnoberfarben, trübe, etwas abgesetzt	gelbbraun, mäßiger Bodensatz
1/20	hellkarminrot, mäßig trübe	hellrot, geringer Bodensatz	ebenso, jedoch heller	braungelb, klar	wasserhell, vollständig ausgefallen	ebenso
1/40	ebenso	blaßrotgelb, klar, reicher ziegelfarbiger Niederschlag	noch heller rot, geringer Bodensatz	bräunlichrotgelb, klar	ebenso	ebenso
1/80	dunkelfleischwasserfarben, hirsekorniger Bodensatz	fast farblos, ziegelfarbiger Bodensatz	wasserhell, vollständig ausgefallen	braunrot, deutliche Trübung, etwas Bodensatz	dunkelzinnoberrot (wie 1/10), jedoch mehr Bodensatz	dunkler als $^1/_{10}$, kein Bodensatz
1/160	wasserklar, ganz ausgefallen	ebenso	ebenso	braunrot, klar	etwas dunkler, klar, kein Bodensatz	wie 1/80, nur dunkler
1/320	ebenso	ebenso	ebenso	fast karminfarben, fast klar	ebenso	rotbraun, klar, kein Bodensatz

Bei der Verdunnung im Verhaltnis 1:40 tritt das verschiedene Verhalten der Proben deutlich zutage, und es durfte lohnend sein, diese Versuche fortzusetzen. Vorbedingung dafur ware allerdings die absolute Gleichartigkeit der verschiedenen Chargen des Handelspraparates [1])

Eine weitere Möglichkeit der Verwendung von kolloidem Silber zu biologischen Untersuchungen scheinen einige Beobachtungen zu eröffnen, die VOIGT [2]) kurzlich veröffentlicht hat. Bei Untersuchungen uber das Verhalten eines ungeschutzten und nicht vollstandig ausreduzierten Silberhydrosols im Blutserum konnte er feststellen, daß dem menschlichen Serum eine deutlich reduzierende Wirkung eigen ist. Legt man den niedrigsten Wert seiner Versuchsreihe einer Berechnung zugrunde, so mußten **wenigstens** 30 ccm einer 0,005 $^0/_0$ igen Silberoxydlösung durch 10 ccm Blutserum vollstandig ausreduziert werden Es wurde unter Umstanden die Untersuchung auf die reduzierende Kraft der verschiedenen Arten von normalem und pathologischem Serum gegenuber einer Silberoxydlösung zur Charakterisierung derselben fuhren können

Im Zusammenhang hiermit muß eine andere Tatsache betrachtet werden Aus der Tabelle XIX ersieht man, daß bei dieser Versuchsanordnung die Zahl der Silbersubmikronen sich mit der Menge des dem Silbersol zugesetzten Serums andert Es ist hierbei zu beachten, daß die erhebliche Vermehrung derselben bei den größeren Serumzusätzen offenbar durch Neubildung von Silberteilchen unter dem Einfluß des Serums, vielleicht daneben auch durch Heranwachsen von Amikronen bedingt wird. Es erscheint auch nicht ungerechtfertigt, anzunehmen, daß durch Anlagern dieser Ag-Submikronen die Teilchen des Serums oder wenigstens ein bestimmter Anteil wahrnehmbar gemacht werden. Bemerkenswert erscheint auch der Umstand, daß bei einem Zusatz von 0,48 ccm Serum etwa die ursprünglich in dem Sol gefundene Teilchenzahl wieder er-

---

[1]) Es ist die Herstellung eines derartigen Präparates bei der Chem Fabrik Reisholz bei Düsseldorf, der Herstellerin des Dispargens, bereits angeregt worden

[2]) VOIGT, Klin. Wschr Bd. 7, S 1417. 1928.

reicht wird, daß aber schon bei 0,4 ccm Serum ein erhebliche Abfall der Teilchenzahl zu beobachten ist, der wohl auf da Anlagern der Silbersubmikronen unter Erscheinungen der Ko agulation zu erklaren ist (siehe Tabelle[1]) Auch hier durfte sich neue Wege in Anlehnung an das von VOIGT[1]) bereits frühe veröffentlichte Verfahren bieten

Tabelle XIX

0,005 % Ag-Sol + ccm	Serum ccm	Größe der Submikronen	Farbe derselben	Zahl derselben in mm³	Ag-Ionen-Gehalt %
10	0,0	fein	blau bis blaugrün	$129 \cdot 10^{6}$	0,00036
30	10,0	sehr fein, gleichmäßig, gut sichtbar	gelblich	$4912 \cdot 10^{6}$ [2])	0,0
30	1,0	ebenso	grungelblich	$605 \cdot 10^{6}$ [2])	0 0
30	0,8	fein, gut sichtbar	grüngelblich	$320 \cdot 10^{6}$	0,0
30	0,6	ebenso	ebenso	$249 \cdot 10^{6}$	0,0
30	0,48	ebenso	ebenso	$154 \cdot 10^{6}$	0,0
30	0 4	kleine und grobe	blau und gelb	$24 \cdot 10^{6}$	0,0
30	0 08	grob	glänzend gelblich	$7,9 \cdot 10^{6}$	0,0

[1]) Für Versuche zum Zweck des Charakterisierens von Serum durch Be stimmen der Zahl der durch kolloides Edelmetall sichtbar werdenden Sub mikronen wird man mit Vorteil einen doppelten Weg beschreiten, indem man einerseits Silberoxydlösung mittels Serums reduziert, bezw nicht vol ständig ausreduziertes Silbersol damit mischt, wie bei den Versuchen von VOIGT, andererseits ein amikroskopisches Goldhydrosol mit dem Serum in noch zu bestimmenden Verhaltnissen mischt Man wird dabei ähnlich ver fahren müssen, wie VOIGT l c angibt Neben einer gewissen Erfahrung in ultramikroskopischen Teilchenzählen ist nur eine Gleichmäßigkeit der Lö sungen bezw Sole erforderlich, um eine Bereicherung unserer Kenntnisse au diesem Gebiet zu ermoglichen.

[2]) Die Verdünnung durch das Serum ist außer Acht gelassen.

Der Beeinflussung des Blutbildes und des retikuloendothelialen Gewebes durch kolloides Silber sind zahlreiche Untersuchungen gewidmet, so von ACHARD u WEIL[1]), BOURGUIGNON[2]), v. DUNGERN[3]), TSCHASCHIN[4]), KIYONO[5]), NISSEN[6]), PETROFF[7]), GEHM[8]), SAXL u DONATH[9]) u. a In einzelnen Arbeiten z B von GROSS u O'CONNOR[10]) wird auch auf das Schutzkolloid hingewiesen und NISSEN[11]) hat in einer beachtenswerten Untersuchung sich eingehend mit der Bedeutung desselben fur das Studium dieser Frage beschaftigt. Er bestatigt die von anderer Seite gemachten Beobachtungen, daß artfremde Eiweißstoffe und kolloide Metalle, die solche enthalten, einmal intravenös injiziert, zunachst Leukopenie und dann Hyperleukozytose erzeugen, und fand weiter, daß mehrmalige Injektion von Schutzkolloiden das Blutbild je nach ihrer Herkunft verschieden beeinflussen Wahrend die wiederholte Injektion von proteinkörperartigem Schutzkolloid allein eine ausgesprochene Lymphozytose zur Folge hatte, so verursachte bei gleicher Zufuhr das Gummi arabicum eine deutliche Vermehrung der Megakaryozyten, irgendeine dauernde Veranderung des Blutbildes konnte weder das eine noch das andere herbeifuhren. Dagegen beobachtete er nach mehrmaliger intravenöser Injektion von Elektrokollargol eine langerdauernde — vorwiegend polynukleare — Leukozytose als Folgeerscheinung Auf Grund dieser Erfahrung halt er eine Einwirkung der Silberkomponente fur erwiesen BOETTNER[12]) glaubt, dem Schutzkolloid bei der therapeutischen Verwendung des Kollargols eine besondere Bedeu-

---

[1]) ACHARD u WEIL, Comptes rend Bd 62, S 93. 1907
[2]) BOURGUIGNON l c 6
[3]) v. DUNGERN, Arch. f klin Med Bd 91, Heft 3 u. 4 1907
[4]) TSCHASCHIN, Fol. haematol Bd 17, S 315 1914
[5]) KIYONO, ebenda Bd 18, S 153 1914
[6]) NISSEN, Klin Wschr Bd 1, S 1986 1922
[7]) PETROFF, Ztschr f exper Med Bd 42, S 242. 1924
[8]) GEHM, Inaug.-Diss. München 1913
[9]) SAXL u DONATH, Klin Wschr Bd 3, S 1397. 1924
[10]) GROSS u O'CONNOR, Arch f exper Path. u. Pharm Bd 64, S 456 1911.
[11]) NISSEN, Ztschr f exper Med Bd 28, S. 193 1922
[12]) BOETTNER, Münch med Wschr Bd. 67, S 341. 1920

tung beimessen zu sollen, nach seinen Beobachtungen löste es geringe anaphylaktische Erscheinungen aus (das gleiche berichtet auch CITRON[1]) Bei spateren Untersuchungen traten keinerlei anaphylaktische Wirkungen zutage, und BOETTNER[2]) konnte eine ausgesprochene Verschiedenheit zwischen den Schutzkolloiden der beiden Chargen von Kollargol feststellen Auch DIETRICH[3]) und VOIGT[4]) konnten keinen Anhalt fur eine besondere Wirksamkeit des Schutzkolloides finden Eine andere Frage ist es naturlich, ob durch die Vereinigung von kolloidem Silber mit einem Schutzkolloid nicht Wirkungen erzielt werden können, welche den reinen Ag-Submikronen nicht zukommen Es ist hier an die Beobachtung von ASCOLI und IZAR[5]) zu erinnern, welche eine erhebliche Steigerung der Harnsaureausscheidung nach intravenöser, ja auch nach rektaler und oraler Zufuhr eines mit 0,03 %iger Gelatine geschutzten Silberhydrosols feststellten, wahrend dasselbe ohne Gelatinezusatz vollstandig wirkungslos blieb Erheblich verwickelter liegen die Verhältnisse, wenn ein Handelspraparat von kolloidem Silber mit einem zweiten Schutzkolloid zusammengebracht Eigenschaften aufweist, die es fruher nicht besaß Nach den Versuchen von ASSMANN[6]) wirkt weder Kollargol noch Lysargin irgendwie desinfizierend auf den Darminhalt ein, versetzt man aber eine solche Lösung mit dem offizinellen Mucilago gummi arabici im Verhältnis von 1.4, so bewirken sie innerhalb bestimmter Zeit eine ganz erhebliche Verminderung der Darmbakterien SEYDERHELM[7]) beobachtete, daß nach Klysmen von Dispargen und von Kollargol im Blut nur dann Silberultramikronen nachzuweisen waren, wenn diesen Praparaten vorher Gummi arabicum-Lösung zugesetzt worden war (NB. Ob das Silber auch in anderer Form aufgenommen werden kann, ist bisher in W nicht untersucht worden) Hiermit in Zusammenhang ste-

[1]) CITRON, Dtsch med Wschr Bd 67, S 366. 1920
[2]) BOETTNER, Zentralbl f Gyn Nr 19, Bd 46, S 760 1922
[3]) DIETRICH, ebenda Bd 45, Nr 45 1921
[4]) VOIGT, ebenda Bd 46, Nr 16 1922
[5]) ASCOLI u IZAR l c 10
[6]) ASSMANN, Ztschr f Tiermed Bd 15, S 121 1907
[7]) SEYDERHELM, Persönl Mitteilungen

hende Beobachtungen von VOIGT[1]) finden sich in dem Abschnitt „Schädigungen durch kolloides Silber".

Es muß hier daran erinnert werden, daß die Vorgänge bei der Darstellung geschützter Silberhydrosole durch Reduktion, wie auch durch Zerstäubung in Gegenwart eines Schutzkolloides überhaupt noch nicht näher untersucht worden sind Ebenso sind wir vollkommen im unklaren über die feineren Vorgänge beim Zusammentreffen der Partikelchen eines geschützten kolloiden Silbers mit anderen organischen Kolloiden, wie wir sie etwa im Säugetierorganismus finden.

Die Katalyse durch kolloides Silber ist noch wenig studiert worden SCHADE[2]) konnte feststellen, daß Kollargol noch in einer Verdünnung von 1 60000 deutlich katalytisch wirkt, GROSS und O'CONNOR[3]) beobachteten, daß Kollargol im Froschversuch Curare und Strychnin mehr oder weniger unwirksam zu machen vermochte, auch GRUMME[4]) rechnet mit der Fähigkeit des kolloiden Silbers, Toxine im Körper zu adsorbieren, ebenso spricht MAHNERT[5]) dem kolloiden Silber die Fähigkeit zu, im Organismus katalytisch zu wirken und stützt sich dabei auf Beobachtungen von gesteigerter N-Ausscheidung im Urin nach Injektionsbehandlung Auffallend ist allerdings, daß IZAR[6]) und ASCOLI mit IZAR[7]) zusammen bei ihren Versuchen für kolloides Platin und kolloides Silber etwa die gleiche katalytische Wirkung fanden, während sonst das Platin ein erheblich höheres katalytisches Vermögen besitzt als das Silber.

Die Untersuchungen über eine Desinfektionswirkung des geschützten kolloiden Silbers weichen in ihren Resultaten erheblich voneinander ab. SCHLOSSMANN[8]) fand das Kollargol

[1]) VOIGT, Ztschr. f exper Med
[2]) SCHADE, Med. Klinik. Bd 4, S 16. 1908
[3]) GROSS u O'CONNOR l c 23
[4]) GRUMME, Zentralbl. f Gyn Bd 47, Nr. 22 1923
[5]) MAHNERT, Arch. f. Gyn Bd 116, S 98. 1923
[6]) IZAR, Ztschr f klin Med Bd 68, S. 471 1909
[7]) ASCOLI u IZAR · l. c 10.
[8]) SCHLOSSMANN, Therap Monatsh Bd. 13, S. 278. 1899

(1899) an Desinfektionskraft dem Sublimat überlegen, CROOKES[1]) erklärte, es gäbe kein Bakterium, das nicht von Kollargol in einer Verdünnung von 1 : 2000 innerhalb von 6 Minuten abgetötet würde. TORRACA[2]) konnte durch Behandlung mit kolloidem Silber den Verlauf einer künstlichen Milzbrandinfektion bei Meerschweinchen vielfach günstig beeinflussen. Andere Autoren konnten nur eine recht geringe Desinfektionskraft beim kolloiden Silber feststellen, wohl aber eine sehr beträchtlich entwicklungshemmende Wirkung beobachten, z. B. COHN[3]), SCHMIDT[4]), BERNHARDT[5]) und MAHNERT[6]). Auch die Verminderung der Zahl der Darmbakterien, die ASSMANN[7]) nach Darreichung von kolloidem geschützten Silber beobachtete, ist offenbar auf eine starke Beeinträchtigung des Wachstums zurückzuführen. Wie weit bei der desinfizierenden resp. wachstumshemmenden Wirkung des kolloiden Silbers das Ag-Ion eine Rolle spielt, haben die oben angeführten Autoren nicht untersucht, doch läßt sich die Beteiligung von Silber-Ionen dabei wohl auf indirekte Weise wahrscheinlich machen, denn die Angaben über die starke Desinfektionswirkung (vgl. SCHLOSSMANN[8]) stammen vielfach aus einer Zeit, wo eine intensive Reinigung der geschützten Silberpräparate durch Dialyse noch nicht geübt wurde. Mit Untersuchungen über den Gehalt derartigen kolloiden Silbers an Ag-Ionen hat sich eingehender erst PAUL[9]) 1912 beschäftigt. Er kam zu dem Schluß, daß keimtötend und wachstumhemmend nur mit Silberionen oder komplexen Silberverbindungen verunreinigte Silberhydrosole wirken; dies steht in Übereinstimmung zu den bereits früher

---

1) CROOKES, Chem News Bd 109, S 217 1914

2) TORRACA, Pathol Bd 5, S 247 1913

3) COHN, Zentralbl f Bakteriol Bd 32, S. 732 1902

4) SCHMIDT, Dtsche med Wschr Bd 29, S 259 1903

5) BERNHARDT, Zentralbl f Bakteriol. Bd 85, S 46 1921

6) MAHNERT l c 36

7) ASSMANN l c 30

8) SCHLOSSMANN l c 39

9) PAUL, Ztschr f Elektrochemie Bd 18, S 521 und Münch med Wschr. Bd. 59, S 1346 1912

von KROENIG und PAUL[1]) gemachten Beobachtungen, daß stark dissoziierte Silbersalze eine starke, komplexe Silbersalze dagegen eine ungleich viel schwächere Wirkung ausüben. In der dem PAULschen Bericht in der 19. Hauptversammlung der Dtsch BUNSEN-Gesellschaft folgenden Diskussion bemerkt V. HENRI[2]), daß er unter anderem durch elektrische Zerstäubung dargestellten, Praparate von kolloidem Silber mit einem sehr hohen Gehalt an Silberionen — bis zu $^2/_3$ des gesamten Ag-Gehaltes! — gefunden hat. Die Untersuchungen von PAUL sind spater von seinen Schulern fortgefuhrt (siehe SCHLEE und THIESSENHUSEN a. a. O.[1]) und es gelang SCHLEE und ZWEIFEL[3]) nachzuweisen, daß nach intravenösen Injektionen von geschutztem kolloiden Silber unabhangig von der Menge des injizierten Silbers im defibrinierten Blute, wie auch im Serum immer eine Ag-Ionenkonzentration von etwa $3 \cdot 10^{-8}$ besteht Nach einer Beobachtung von VOIGT[4]) konnte im Dauerversuch Silber im Blut quantitativ nachgewiesen werden, seine Menge betrug 0,014 % des Trockengewichtes, wieviel davon als Ag-Ion ursprünglich vorhanden war, konnte nicht ermittelt werden. Sollten sich diese Beobachtungen bestatigen, so mußte es möglich sein, im strömenden Blute eine Ag-Ionenkonzentration zu unterhalten, die bereits einen wachstumhemmenden Einfluß auf Bakterien ausuben könnte Hierfur könnten die Silberablagerungen in den verschiedenen Organen von Bedeutung sein. Die ersten Beobachtungen uber diese vitale Speicherung stammen wohl von COHN[5]) für die intravenöse Injektion und von DECKER[6]) fur die rektale Anwendung von geschutztem kolloiden Silber Diesen wie den zunächst folgenden Untersuchungen haftete jedoch ein erheblicher Mangel an, weil der chemische quantitative Nachweis fast nur in der

[1]) KROENIG u PAUL, Ztschr f. Hygiene u Infekts-Krankh Bd 25, S. 48. 1897.
[2]) V HENRI, Ztschr f. Elektrochemie Bd 18, S 529 1912
[3]) SCHLEE u ZWEIFEL, Ztschr. f Hygiene u Infekts-Krank. Bd 102, S 454 1924
[4]) VOIGT, Biochem Ztschr Bd 63, S. 417 1914.
[5]) COHN, Inaug Diss Königsberg 1902 u Beitr. z pathol. Anat. u. allgem. Pathol Bd. 36, H 1 1904
[6]) DECKER, Inaug Diss Bonn 1910

Leber möglich war und auch der mikroskopische nicht in allen Organen gelang, wo man spater Silberablagerungen fand, weil die feineren Niederschlage bei der gewöhnlichen Betrachtung im durchfallenden Lichte dem Auge entgingen Ausgehend von den Erfahrungen bei der Untersuchung von Metallhydrosolen im Ultramikroskop, wie sie in der Einleitung (S. 4) skizziert worden

Abbildung 1.
Dunkelfeldaufnahme vitale Speicherung im Epithel der Harnkanalchen kurz nach intrav Injektion von Kollargol

sind, hat VOIGT [1]) systematische Versuche angestellt um auch solche Metallniederschläge im Gewebe sichtbar zu machen, welche sich der gewöhnlichen mikroskopischen Untersuchung entziehen (Abb 1—5) Es gelang VOIGT auf diese Weise einen Überblick

[1]) VOIGT, Dtsch med. Wschr Nr. 10 1914 und Biochem Ztschr. Bd 63, S 409 1914, Bd 65, S 477 1915, Bd 73, S 211 1916 und Virchows Archiv Bd 257, S 851 1925

über die Verteilung des kolloiden Silbers im Säugetierorganismus zu gewinnen Er konnte von den zunächst benutzten ziemlich hohen Dosen zu erheblich geringeren heruntergehen und bekam dennoch durchaus eindeutige Bilder, indem er sich der mikrochemischen Prüfung der Niederschläge in den Gewebsschnitten bediente, um zu bestimmen, ob sie durch Silber verursacht seien VOIGT konnte feststellen, daß kolloides Silber

Abbildung 2
Dunkelfeldaufnahme Silberablagerung in der Membrana propria der Harnkanälchen im Dauerversuch 10 Tage nach der letzten intrav. Injektion von Kollargol.

nach Injektion — mochte sie nun intramuskulär, intraperitoneal oder intravenös erfolgt sein — hauptsächlich in Leber, Milz und Knochenmark (Abb. 3), ferner auch in Niere, Nebenniere und Lunge gespeichert wird. Nach einer Reihe von Tagen ist dann eine deutliche Verschiebung in der Verteilung des Silbers zu beobachten In Leber und Lunge beginnt ein Teil derjenigen Zellen, in denen das Silber ursprünglich gespeichert war,

mobil zu werden und als Wanderzellen das Silber abzuschleppen. Ob es sich hierbei ausschließlich um einen Eliminationsprozeß handelt, konnte VOIGT nicht feststellen. Gewisse Beobachtungen scheinen darauf hinzudeuten, daß ein Teil der Silberniederschlage im Zustand feinerer Zerteilung wieder im Körper zirkuliert, wobei zunachst die Frage offen bleibt, ob es nun als Lösung oder als Kolloid auftritt Die Abbildungen 1 und 2

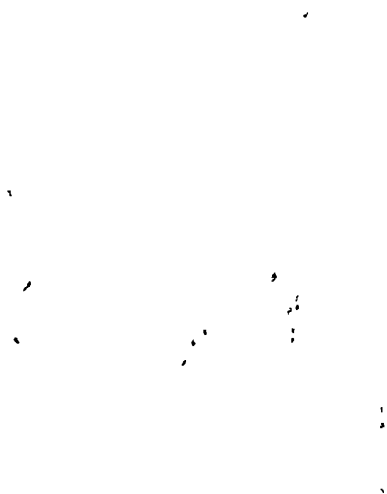



Abbildung 3
Dunkelfeldaufnahme, welche die vitale Speicherung von Silber im Knochenmark nach intrav Injektion zeigt.

zeigen die Veranderung der Ablagerungen in der Niere. Die kurz nach der intravenösen Injektion im Epithel der Harnkanalchen auftretenden Silberniederschlage (Abb 1) sind im Dauerversuch etwa 10 Tage nach der letzten Injektion verschwunden, dafur erscheint die Membrana propria der Harnkanalchen mit feinsten Silberniederschlagen imprägniert (Abb 2). Es muß hier auch daran erinnert werden, daß RIEMER und KINO (S 110) bei Argyrie nach langdauernder Darreichnng von Ar-

Abbildung 4.

Abbildung 5

Dunkelfeldaufnahme bei schwacher (Abb 4) und starker (Abb 5) Vergrößerung zeigt Silberniederschläge, die neben den Sternzellen der Leber sich aus gelöstem Silber unter dem reduzierenden Einfluß des Fixationsmittels (Formol) gebildet haben (Kollargol + protalbinsaurem Natrium.)

gentum nitr. per os ebenfalls eine derartige Imprägnierung fanden, man wird hier den gleichen Vorgang annehmen müssen.

Neuerdings berichtet STERKIN (Biochem. Ztschr. Bd. 199, S. 398. 1928), daß er nach Injektion relativ großer Mengen von Solargentum Squibb ein Wiederauftreten des Silbers im Blute beobachtet hat, nachdem es zunächst daraus verschwunden war. Der quantitative Nachweis des gespeicherten Silbers gelang bei diesen Versuchen nur dann, wenn mit sehr großen Mengen kolloiden Silbers gearbeitet wurde. Beim Studium der Verteilung im Organismus wurde auf den Einfluß des Schutzkolloides nicht geachtet, daß dieses aber nicht ohne Wirkung bleiben muß, geht aus Beobachtungen hervor, die gesondert mitgeteilt worden sind (vgl. Kap. XIV, S. 110 über Schädigungen!). Auch hier sei — ehe wir uns zur Besprechung der therapeutischen Anwendung des kolloiden Silbers wenden, — nochmals darauf hingewiesen, daß nicht nur die verschiedenen Handelspräparate voneinander verschieden sind, sondern daß ein geschütztes kolloides Silber an sich schon nichts Einheitliches darstellt (vgl. Kap. VII, S. 38 über „Geschütztes kolloides Silber!“).

Wie aus der vorstehenden Zusammenstellung hervorgeht, sind die biologischen und anatomischen Untersuchungen über Wirkung und Schicksal des geschützten kolloiden Silbers im Säugetierorganismus noch keineswegs soweit gediehen, daß eine exakte Grundlage für seine therapeutische Verwendung gegeben wäre. Aus den Erfolgen der Behandlung mit kolloidem Silber aber eine solche Grundlage zu schaffen, ist eine fast unlösbare Aufgabe, denn hier wirken sich nicht nur alle bereits geschilderten Eigentümlichkeiten des geschützten kolloiden Silbers aus, sondern man muß damit rechnen, daß das Reagieren der einzelnen Kranken auf diese Behandlung durch Faktoren bestimmt wird, die wir nicht kennen oder wenigsten nicht in ihrer Tragweite übersehen können. Und schließlich darf man das „Post hoc, ergo propter hoc“ doch erst dann gelten lassen, wenn man sich „per exclusionem“ von seiner Richtigkeit überzeugt hat. Das Recht, die therapeutische Anwendung des kolloiden Silbers anzuraten, folgt aus der Tatsache, daß die Zahl der in der um-

fangreichen Literatur berichteten Erfolge sehr groß ist, während man Schädigungen nur in ganz vereinzelten Fällen beobachtet hat, und daß hier auch technische Fehler nicht mit Bestimmtheit ausgeschlossen werden können. Aus der Flut der hierher gehörenden Literatur können nur ganz wenige Publikationen herausgegriffen werden, im übrigen muß auf die umfangreiche Literatur der Firma v HEYDEN, Radebeul, verwiesen werden Wegen seiner Oberflächenwirkung empfiehlt SCHORN[1]) eine 5 %ige Kollargollösung und -salbe für die Augenheilkunde, BOETTNER[2]) rät zur Vorbeugung von Schnupfenerkrankungen 1—2 Tropfen einer 2 %igen Kollargollösung in die Nase und in den Konjunktivalsack zu träufeln, auch KAMNITZER[3]) und WERLER[4]) rühmen ihre desinfizierende und dabei reizlose Wirkung. Bei Zystitis füllte TREBING[5]) 100 ccm einer 1 %igen Kollargollösung in die Blase und beobachtete schnelle Besserung, JELKE[6]) goß nach Laparotomie 30—50 ccm einer 2 %igen Kollargollösung in die Bauchhöhle und sah gute Erfolge (hier mag neben der lokalen auch eine Wirkung auf den ganzen Organismus mit in Frage kommen, da VOIGT[7]) nachgewiesen hat, daß Kollargol von dem Peritoneum leicht aufgenommen und dann in der üblichen Weise das Silber in den verschiedenen Organen gespeichert wird). PRAETORIUS[8]) sah nach Injektion von 5—10 ccm einer 20 %igen Kollargollösung in die Harnblase selbst ziemlich große Papillome nekrotisch werden und sich abstoßen. Ob hier außer Ag-Ionen noch andere Faktoren wirksam sind, läßt sich zunächst nicht entscheiden Durch Kollargolsalbe u a. auf den Gesamtorganismus einzuwirken, wird jetzt kaum noch versucht, früher war diese Anwendungsform sehr beliebt, vgl. NETTER[9]). Daß unter Umständen auch so eine sehr intensive

[1]) SCHORN, Dtsche med. Wschr. Bd 45, S. 826 1919
[2]) BOETTNER, Münch med Wschr. Bd 68, S 876 u 1283 1921
[3]) KAMNITZER, Therapie d Gegenwart Bd. 63, S 80. 1922
[4]) WERLER, Med Klinik Bd 14, S 268. 1918.
[5]) TREBING, Med Klinik Bd 9, S 1736 1913
[6]) JELKE, ebenda Bd 9, S. 1560 1913
[7]) VOIGT, Biochem Ztschr Bd 73, S 211 1916
[8]) PRAETORIUS, Med Klinik. Bd 12 1916
[9]) NETTER, Bull de la Société méd des hôpitaux de Paris Nr. 37. 1902.

Wirkung zu erzielen ist, beweisen die Versuche von BAMBERGER[1]), der durch wiederholte Einreibungen mit Kollargolsalbe seinen Versuchstieren (Kaninchen) so schwere Schadigungen zufugte, daß sie bis auf eines denselben erlagen Wie diese Wirkung zustande kommt, ist nicht untersucht worden und fur die Behandlung mit Klystieren von kolloidem Silber gilt wohl das namliche Aus den Versuchen von DECKER[2]) geht hervor, daß man nach Kollargolklystieren beim Kaninchen Silber in Leber, Nieren, Lungen und Blut finden kann, doch darf man diese Erfahrung nicht ohne weiteres auf den Menschen ubertragen, da der Kaninchendarm sich als besonders durchlassig erwiesen hat Wenn nun LOEBL[3]), SEIDEL[4]) BENDIG[5]) u a uber zahlreiche Erfolge mit Kollargolklystieren berichten, so muß man annehmen, daß das Silber vielleicht noch auf andere Weise, vielleicht gelöst, aufgenommen werden kann, eine Reduktion im Organismus ware dann später erfolgt. Bei den subkutanen und intramuskularen Injektionen scheinen die Verhaltnisse ahnlich zu liegen (VOIGT[6]), doch hat die Erfahrung gelehrt, daß fur diese Anwendungsform nicht alle Präparate in gleicher Weise geeignet sind Untersuchungen uber diese Frage sind noch nicht angestellt worden, es scheint aber fur die Bekömmlichkeit das Schutzkolloid von Bedeutung zu sein, da die Empfehlung der subkutanen und intramuskularen Injektion von französischen Autoren ausgeht und diese vorzugsweise mit Gummi arabicum geschutzte Silberhydrosole verwendeten Die verbreitetste Anwendungsform stellt aber die intravenöse Injektion dar Wahrend man fruher unter Verkennung des Wesens des kolloiden Silbers nach dem Motto handelte: „Viel hilft viel!“ und vor Dosen von 50 ja 100 ccm einer 2 % igen Kollargollösung nicht zuruckschreckte, ist man jetzt zu erheblich niedrigeren Mengen ubergegangen, ohne daß die

[1]) BAMBERGER, Inaug Diss Würzburg 1902
[2]) DECKER l c 54
[3]) LOEBL, Therapie d Gegenwart Bd 45, S 152 1904
[4]) SEIDEL, Dtsche med Wschr Bd 34, S 1342 1908
[5]) BENDIG, Med Klinik Bd 4, S 1305 1908
[6]) VOIGT, Biochem Ztschr Bd 73, S 211 1916

Erfolge schlechter geworden waren. In der Hoffnung, die „Sterilisatio magna" mit dem kolloiden Silber erzielen zu können, hat man es bei allen Arten von Infektionen angewendet, so daß sich eine Aufzahlung erubrigt Da nun bei fast allen Erkrankungen gute, zum Teil verbluffende Erfolge beobachtet worden sind, so muß man annehmen, daß eine leistungssteigernde Wirkung der verwendeten Praparate einen erheblichen Anteil an diesen hat Doch scheint die Folgerung abwegig, daß dem Silber als solchem uberhaupt kein Anteil zukame Neben den oben mitgeteilten Erfahrungen scheint vor allem die Tatsache hiergegen zu sprechen, daß v NOTTHAFFT[1]) und LENZMANN[2]) bei der Behandlung der menschlichen Syphilis mit Kollargol ahnliche Erfolge erzielten, wie mit Quecksilber, nachdem bereits vorher KOLLE und RITZ[3]) das gleiche bei der Kaninchensyphilis beobachtet hatten Es wird eine lohnende Aufgabe sein, durch Versuche mit wohl charakterisierten ungeschutzten wie geschutzten Silberhydrosolen Aufschluß uber die Wirkungsweise des kolloiden Silbers im Organismus zu schaffen

---

[1]) v NOTTHAFFT, Dermath Wschr Bd 68, S 385. 1919.

[2]) LENZMANN, Dtsche med Wschr Bd 46, S 992. 1920.

[3]) KOLLE u RITZ, ebenda Bd 45, S 481 1919

Kapitel XIV.

Schädigungen durch kolloides Silber.

In den Veröffentlichungen uber biologische und therapeutische Versuche mit kolloidem Silber finden sich hie und da Mitteilungen uber Schadigungen durch dieses, es ist aber auffallenderweise noch niemals der Versuch gemacht worden, die Ursache dafur festzustellen Daraus ergibt sich wiederum eine erhebliche Lucke in unseren Kenntnissen des kolloiden Silbers, um so mehr als der Tod der Versuchstiere bei ganz verschiedenen Versuchsanordnungen beobachtet worden ist. (Die Falle von Argyrie oder Tod beim Menschen mussen weiter unten gesondert betrachtet werden, da hier m E. besondere Fehler vorliegen, doch hatte auch diesen durch eingehendes Studium der Giftwirkung des kolloiden Silbers wohl vorgebeugt werden können.)

In den Mitteilungen von Gompel und Henri [1]) wird erwahnt, daß ein Kaninchen nach subkutaner Injektion eines durch elektrische Zerstaubung gewonnenen Silberhydrosoles eingegangen ist. Bei den Versuchen von J Bourgnignon [2]) starben nach subkutaner Injektion kleiner Dosen (1—2 ccm) von Elektrargol von sechs Meerschweinchen eins, von durch Zerstaubung selbstprapariertem kolloiden geschutzten Silber von vier Tieren zwei, und bei nicht stabilisiertem von sieben Tieren vier Portig [3]) hat bei seinen Versuchen mit Fröschen diesen kleine Dosen von (allerdings 4 %) Kollargol in den Lymphsack injiziert. Etwa 10 Tage später beobachtete er den Beginn von Lahmungserscheinungen, spater zeigte sich Neigung zu tetanischen Krampfen und nach weiteren Tagen bis Wochen gingen die Tiere unter Lahmungserscheinungen ein Bei dem Dauerversuch mit einem Kaninchen trat der

---

1) Gompel u. Henri, Compt rend. de la soc. Biol T 61, 488 (1906), 1888 (1908)

2) Bourguignon, Thèse de Paris 1908 Presse méd. 1907

3) Portig, Inaug Diss Leipzig 1909

Tod erst nach einer Reihe von Monaten ein und kann nicht mit Bestimmtheit auf eine Giftwirkung des kolloiden Silbers zuruckgefuhrt werden. GROSS und O'CONNOR[1]) beobachteten die gleichen Wirkungen bei Fröschen bei der Verwendung von Kollargol. Daß bisher keine Silbervergiftung beim Warmbluter nach Kollargolzufuhr beobachtet sei, erklaren sie damit, daß bei diesen das Kollargol durch die schnell einsetzende Leukozytose aus der Zirkulation beseitigt werde und wahrscheinlich nicht wieder in Lösung ubergehe SCHLEE und ZWEIFEL[2]) beobachteten bei zwei Versuchstieren den Tod wenige Minuten nach der intravenösen Injektion von Kollargol. Leider haben auch sie ihre Untersuchungen nicht darauf ausgedehnt, was den Tod dieser Tiere herbeigefuhrt hat, auch sind die Angaben uber die Versuchsanordnung und die Obduktionsbefunde so knapp gehalten, daß man die Versuche nicht auswerten, ja selbst die daraus gezogenen Schlüsse nicht auf ihre Richtigkeit hin nachprüfen kann, doch liegt es nahe, das Überschwemmen des Organismus mit 4%iger Kollargollösung als Todesursache anzunehmen, denn das eine Versuchstier erhielt bei 460 g Lebendgewicht 59,2 mg Silber injiziert, das andere auf 600 g 177,6 mg STERKIN[3]) sah nach Injektion von 10%iger Solargentumlösung (Squibb) von 9 Hunden 6 eingehen, davon 3 nach einmaliger Injektion einer allerdings recht großen Menge. Leider ist auch hier wieder nichts uber die Todesursache mitgeteilt, es fehlt auch die Angabe, in welchen Zeitraumen die Injektionen wiederholt worden sind. BAMBERGER[4]) sah nach taglich wiederholten Einreibungen mit Kollargolsalbe alle Versuchstiere bis auf eines eingehen.

Diesen Beobachtungen steht eine Anzahl von Versuchen gegenuber, die für die geringe Gefährlichkeit des kolloiden geschutzten Silbers zu sprechen scheinen. Das Bindeglied dazu durfte eine interessante Mitteilung von FOA und AGGAZOTTI[3]) darstellen, sie

[1]) GROSS u O'CONNOR, Arch exp. Pharm Bd 46, S. 456 1911

[2]) SCHLEE u. ZWEIFEL, Ztschr. f Hyg u Infekt-Krankh Bd 102, S. 454 1924

[3]) STERKIN, Biochem Ztschr Bd 199, S. 396 1928

[4]) BAMBERGER, Inaug Dissert. Würzburg 1902.

[5]) FOÀ u AGGAZOTTI, I della R. Acad di Med Torino Bd 13 1907. Arch ital. di Biol. Bd 49, S 300 1908, Bioch. Ztschr Bd. 19, S 1 1909

fanden, daß man durch allmähliches Steigern der injizierten Menge kolloiden Silbers die Toleranz dafür so weit steigern konnte, daß mehr als das Doppelte der tödlichen Dosis — von ihnen mit 1 ccm auf 100 g Lebendgewicht festgestellt — anstandslos vertragen wird. Über das Zustandekommen der Giftwirkung erfährt man nichts, als daß sie bei Katzen und Hunden im Gegensatz zu Kaninchen mit Erscheinungen des Lungenödems einhergeht.

GOMPEL und V. HENRI[1]) haben 1—2 ccm durch elektrische Zerstaubung gewonnenes kolloides Silber Meerschweinchen während zweier Monate täglich subkutan injiziert ohne irgendwelche Beeinträchtigung des Befindens der Tiere zu beobachten, ebenso vertrug ein Kaninchen 8—10 ccm desselben Hydrosols intravenös täglich durch 10 Tage hindurch anstandslos Diese Beobachtungen stehen zu den oben mitgeteilten Schädigungen in Widerspruch, der sich infolge Fehlens genauer Angaben nicht erklären läßt Da die französischen Autoren vorzugsweise mit dem französischen Elektrargol gearbeitet haben, scheint es erlaubt, anzunehmen, daß sie sich dieses Präparates auch in den Fällen bedient haben, wo sie keine weitere Bezeichnung als „Argent colloidal" gebrauchen In den meisten französischen Mitteilungen vermißt man die Angabe der Konzentration des verwendeten Silberhydrosols, wir werden nicht fehlgehen, wenn wir sie mit 0,2—0,25 % annehmen, wie es für das Elektrargol z Zt bestimmt worden ist, und die in ccm gemachten Angaben danach umrechnen. Beachtenswert erscheinen weiter Mitteilungen von FOA und AGGAZOTTI, die nach intravenöser Injektion von 1 ccm 0,25 %igen Kollargollösung auf 100 g Körpergewicht keine erhebliche Schädigung der Versuchstiere beobachteten PETROFF[2]) injizierte seinen Versuchstieren intravenös in mehreren Sitzungen 0,133 g Kollargol und beobachtete sie bis 180 Tage nach der letzten Injektion; er konnte jedoch bei keinem von ihnen irgendeine Beeinträchtigung des Gesundheitszustandes wahrnehmen Aus den Mitteilungen von COHN[3]) „Über den antiseptischen Wert des Argentum col-

---

[1]) GOMPEL u HENRI: l c

[2]) PETROFF, Ztschr f exp Med. 1924 Bd 42, S 242, Klin. Wschr. 1924. Nr 36

[3]) COHN, Zentralbl f Bakteriol Bd 32, S 732 1902

loidale“ ersieht man, daß selbst so große Gaben, wie 1,0 g Kollargol auf 2 kg ja sogar auf 1 kg Tier von seinen Versuchskaninchen bis zur Tötung nach etwa einer Stunde anstandslos vertragen wurden Da der Tod der Versuchstiere in vielen Fällen in kürzester Zeit nach der Injektion beschrieben worden ist, kann man das Ausbleiben ausgesprochener Störungen innerhalb der ersten Stunde nach der Injektion ja schon für einen Beweis von Unschadlichkeit gelten lassen Doch muß darauf hingewiesen werden, daß erstens eine Schädigung im Verlauf der nachsten 24 Stunden nicht auszuschließen ist, andererseits die eingehende mikroskopische Untersuchung auf Organveranderung fehlt. Wenn man versucht, eine Erklarung fur die so außerordentlich widersprechenden Angaben zu finden, so muß man immer wieder bedauern, daß die meisten Autoren es unterlassen haben, Genaueres über die von ihnen verwendeten Praparate mitzuteilen. Bei COHN finden wir allerdings die Angabe, daß sein Kollargol nicht vollständig löslich gewesen sei und er berechnet auch den wirklichen Silbergehalt des von ihm injizierten Hydrosols, doch können die Konzentrationsunterschiede keine genugende Erklarung abgeben. (Es sei hier an die Untersuchungen von PAUL[1]) erinnert, der darauf hinwies, daß erst die „Verunreinigung“ der Silberhydrosole durch einfache oder komplexe organische Silbersalze diesen eine bakterizide Wirkung ermöglichten. In gleichem Sinne hat sich in der Diskussion auch V HENRI ausgesprochen, der ferner erklarte, auch in dem durch elektrische Zerstäubung hergestellten kolloiden Silber befände sich eine gewisse Menge gelösten Silbers, die bei manchen Praparaten bis $^2/_3$ des Silbergehaltes betrüge.) Fur die Frage der Möglichkeit einer Schädigung durch kolloides Silber sind die Mitteilungen von SCHORN[2]), PRAETORIUS[3]) und von MÜLLER[4]) zu beachten. SCHORN rühmt die Desinfektionswirkung von 5 $^0/_0$ Kollargollösung resp. -salbe in der Augenheil-

[1]) PAUL, Ztschr f Elektrochem Bd. 18, S. 521. 1912, M. med. Wschr. Bd 59, S 1346 1912.

[2]) SCHORN, Dtsche med Wschr. 1914, S. 826.

[3]) PRAETORIUS, Med. Klin 1916 S 689, ebenda 1917. S. 370; M. med Wschr 1920. S 1096.

[4]) MÜLLER, Emil, M med. Wschr 1919 S. 717.

kunde, PRAETORIUS aber hat nach Einbringen von 5 ccm einer 20 %igen Kollargollösung in die Harnblase bei Papillomen beobachtet, daß diese nekrotisch wurden und abgestoßen wurden. Wir werden nicht fehlgehen mit der Annahme, daß eine derartige Wirkung, besonders wie die letzterwahnte, von kolloidem Silber als solchem nicht ausgehen kann, nur Silberionen oder komplexe Verbindungen können dafur in Frage kommen Wodurch wird aber das Auftreten solcher hochwirksamer Stoffe im einen Falle bedingt, während es im anderen unterbleibt? In diesen Anfängen ist das Studium der Giftwirkung des kolloiden Silbers im wesentlichen steckengeblieben Die Bestimmung der ionisierten Silbermengen in den zu den Versuchen benutzten Praparaten und in den einzelnen Organen der vergifteten Tiere, nach der Methode, die in dem Institut von PAUL durch SCHLEE und THIESSENHUSEN ausprobiert worden ist, kann da weitere Klarheit bringen, ebenso die Dunkelfelduntersuchung nach VOIGT, besonders wenn man die Organe teils in reduzierenden, teils in nicht reduzierenden Flussigkeiten fixiert und weiterbehandelt.

Wenden wir uns jetzt den Schadigungen durch kolloides Silber beim Menschen zu! Die Zahl der mitgeteilten Falle ist gering, das mag wohl in erster Linie damit zusammenhangen, daß man zu therapeutischen Zwecken bei Menschen erheblich kleinere Dosen als zu Versuchszwecken bei Tieren injiziert. Es mag naturlich auch der eine oder andere Fall von Schadigung aus persönlichen o. a. Rucksichten nicht veröffentlicht worden sein, wie denn auch geringfugige Schädigungen vielfach der Mitteilung nicht fur wert erachtet worden sein mögen. In der Form der Argyrie tritt die Schädigung jedenfalls außerordentlich selten auf. In der ganzen mir zugänglichen Literatur finde ich nur zwei Falle von Argyria universalis mitgeteilt, von Antonio CRISPIN[1]) und von TOBLER[2]). Übereinstimmend hatten beide Patienten längere Zeit kolloides Silber per os einverleibt erhalten, in dem TOBLER'schen Falle daneben noch intravenöse Injektionen. H KOLLER[3]) hat diesen Krankheitsfall kritisch be-

[1]) CRISPIN, S of the Amer. Med Assoc. Bd 62, S. 1394.
[2]) TOBLER, Schweiz med. Wschr Nr 31. 1922,
[3]) KOLLER, ebenda Nr 40 1922

leuchtet und berechnet, daß der Patient innerhalb eines Monates 5,4 g metallisches Silber einverleibt bekommen hat. Da sowohl der von CRISPIN wie auch der von TOBLER berichtete Fall keine schwereren Störungen des Allgemeinbefindens aufwies, so muß man KOLLER recht geben, wenn er sagt, beide Mitteilungen seien eigentlich der Beweis fur die Ungefährlichkeit des Silbers. Fur das Zustandekommen einer allgemeinen Argyrie scheint es erforderlich zu sein, daß kolloides Silber in reichlicher Menge durch den Magen dem Körper zugefuhrt wird, wenigstens habe ich keine Mitteilung finden können, die uber eine Argyrie nach intravenöser Zufuhr des kolloiden Silbers berichtet hatte. Somit durfte indirekt wohl der Beweis geliefert worden sein, daß keinerlei Grund vorliegt, nach intravenösen Injektionen von kolloidem Silber eine Argyrie zu befurchten. Es sei hier verwiesen auf zwei Arbeiten von O. LOEB[1]), sowie auf die interessanten mikroskopischen Befunde von RIEMER[2]) und KINO[3]), die gewisse Übereinstimmungen mit den von VOIGT[4]) im Dauerversuch mit Kollargolinjektion erhobenen aufweisen.

Wie wir aus den biologischen Untersuchungen und den Beobachtungen am Krankenbett wissen, löst die intravenöse Injektion eines Silberhydrosols Reaktionen des Organismus aus, die als eine mehr oder minder ausgesprochene Beeinträchtigung des Allgemeinbefindens bezeichnet werden mussen Eine Gefahrdung oder Schädigung des betreffenden Individuums tritt jedoch nur ganz selten ein. Wenn man sich vergegenwärtigt, wie in den ersten Jahren nach der Einfuhrung des kolloiden Silbers in die Therapie wahl- und kritiklos mit den intravenösen Injektionen gegen alle möglichen Erkrankungen und in allen Stadien ihres Verlaufes vorgegangen worden ist, so muß man auch hier den Beweis einer recht geringen Gefährlichkeit des Verfahrens als erbracht ansehen. Beschäftigen wir uns aber etwas näher mit den veröffentlichten Schädigungen durch die intravenösen Silberinjektionen, so wird es uns nicht leicht gemacht,

[1]) LOEB, Archiv f. die ges. Physiol. Bd. 84, S. 596 u. 602.
[2]) RIEMER, Arch. f. Heilk. Bd. 16, S. 296. 1875.
[3]) KINO, Frankf. Ztschr f Pathol. Bd. 8, S 398
[4]) VOIGT, Bioch. Ztschr. 1915. Bd. 68, S. 477.

den Nachweis zu fuhren, daß die Behandlung mit kolloidem Silber immer Schuld an dem unglucklichen Ausgange tragt, denn wir begegnen diesen Schadigungen nicht selten in Fallen, wo der Körper eben uberhaupt schon fur diese Behandlung zu schwach war, oder wir mussen feststellen, daß die Dosierung unrichtig gewesen ist, dazu kommt noch, daß in einzelnen Fallen ein Zusammenhang zwischen der Injektion und dem etwa eingetretenen Tode des Kranken gar nicht zu beweisen ist. Wenn ein Patient von KAUSCH[1]) drei Tage nach der intravenösen Injektion von 80 ccm 2 % iger Kollargollösung starb, ist es ebenso wahrscheinlich, daß die septische Erkrankung zum Tode gefuhrt hat, wegen der er die Injektion erhalten hat, als daß die Einspritzung dieser verursacht hat. Derartig massige Dosen von kolloidem Silber sind an sich schon ein Unding und nur aus einer mangelhaften Kenntnis des kolloiden Silbers und seiner Eigenschaften heraus zu erklaren Daneben muß man aber auch berucksichtigen, daß gealterte Hydrosole aus Unkenntnis der Verhaltnisse nicht selten verwendet, ferner auch minderwertige Handelspraparate verarbeitet worden sein mögen (Vgl Pharmakologisches!) Alle diese Fehler werden meistens uberhaupt gar nicht erwähnt, ein Beweis, wie wenig die Praktiker uber die Grundlagen einer solchen Therapie orientiert sind. Aber auch eine andere verhangnisvolle Quelle von Schadigungen durch intravenöse Injektionen von Silberhydrosolen wird m. E. viel zu wenig beachtet, namlich die Gefahren, die sich daraus ergeben, wenn man irgend ein kolloides Silber mit anderen, besonders kolloiden Substanzen kombiniert In der mir zuganglgen Literatur habe ich Mitteilung von zwei Todesfällen nach solcher kombinierten Behandlung gefunden HERZOG und ROSCHER[2]) berichten über zwei Falle, bei denen Kollargol-Silbersalvarsan-Novasurol resp Kollargol-Kalomel-Neosalvarsan-Novasurol-Injektionen gemacht worden waren Muß man derartige Kombinationen schon an und fur sich als gewagt bezeichnen, so erscheint die Dosierung des Kollargols einfach unverstandlich, denn zu so massigen Injektionen, wie sie hier angewendet worden sind, — die höchste Dosis betrug in dem einen

[1]) KAUSCH, Med Klin Bd 9, S. 602 1913

[2]) HERZOG u ROSCHER, Virch Arch 1922. Bd. 236, S 361.

Falle 12 ccm 12%iges Kollargol! — gibt es keine Berechtigung. Natürlich läßt sich bei einem derartigen Durcheinander von intravenös zugeführten Stoffen nicht entscheiden, ob einer von diesen an und für sich den tödlichen Ausgang herbeigeführt hat, oder das Zusammenwirken mehrerer. Bei dieser Gelegenheit muß auch kurz auf eine Mitteilung von BLEY[1]) eingegangen werden, der über die Kombination von Dispargeninjektionen mit solchen von Argochrom (Methylenblausilber) berichtet. BLEY erklärt zwar: „Nie sahen wir klinisch oder bei der Obduktion einen Schaden davon", aber wenige Zeilen später findet sich die Angabe, daß nach der Injektion von Dispargen mitunter ein mehr oder weniger schwerer Schüttelfrost auftrat, nach der von Argochrom oftmals Unruhe, Lufthunger und grosse Angst. Auch hier muß man nach meinen Erfahrungen annehmen, daß diese Erscheinungen durch die Kombination bedingt worden sind, da keines der beiden Präparate bei vorschriftsmäßig langsam ausgeführter Injektion nennenswerte Störungen des Allgemeinbefindens verursacht. Zwei eigene Beobachtungen haben den Verfasser gelehrt, daß es auch nicht immer ungefährlich ist, zwei verschiedene Präparate von kolloidem Silber in einer Injektionsserie zu verwenden. Das eine Mal wurde bei der Behandlung einer Gonorrhöe von Dispargen zu Elektrokollargol übergegangen, das andere Mal von Jodsilber zu Elektrokollargol. Bei den Patienten trat neben einer merklichen Beeinträchtigung des Allgemeinbefindens eine eigenartige Stomatitis ein, die im zweiten Falle von beträchtlicher Ausdehnung war. Vielleicht geben weitere Beobachtungen die Erklärung für diese und ähnliche Erscheinungen. Bei seinen Untersuchungen über die Eigenschaften kolloider Silberpräparate versuchte VOIGT bei einer Auflösung von kolloidem Silber nach CARY LEA in der gleichen Weise, wie bei dem Kollargol einen erhöhten Schutz gegen physiologische Kochsalzlösung durch Hinzufügen einer 0,5%igen Gelatinelösung zu erzielen, erreichte aber das Gegenteil, denn das Silber flockte sofort aus (im Gegensatz dazu übte eine Lösung von protalbinsaurem Natrium hier einen erheblichen Schutz aus). Bei einem von VOIGT[2]) veröffent-

[1]) BLEY, Mon. f. G. u. G. Bd. 48, S. 393. 1918.
[2]) VOIGT, Ztschr. f. exp. Med. Bd. 52, S. 33. 1926.

lichten Tierversuch wurde einem mittelgroßen Kaninchen eine Mischung von 1 ccm 12 %iger Kollargollösung und 9 ccm 0,1 %iger Lösung von protalbinsaurem Natrium intravenös injiziert, also 0,09 g Ag eine Menge, die sonst von seinen Versuchstieren anstandslos vertragen wurde. Dieses Tier ging aber innerhalb einiger Stunden zugrunde Bei der mikroskopischen Untersuchung der Organe besonders nach der Dunkelfeldmethode fanden sich deutliche Abweichungen von den Bildern, welche die anderen mit kolloidem Silber injizierten Versuchstiere geboten hatten, in dem Sinne, daß ein ganz ungewöhnlich schnelles In lösunggehen des Silbers bewiesen scheint.

Sehr deutlich tritt dies bei der Dunkelfelduntersuchung der Schnitte aus der Leber zutage. Wahrend sonst die Sternzellen mit Silberteilchen angefullt hellschimmernd erscheinen wird hier das Bild von anderen leuchtenden Massen beherrscht wahrend die Sternzellen erheblich weniger Silber zu enthalten scheinen. Diese neuen, stark schimmernden Massen finden sich fast stets direkt in der Nachbarschaft von Sternzellen und stellen offenbar Drusen oder ahnliche Gebilde dar (Abb. 4 u 5, S 105), welche unter dem reduzierenden Einfluß des Fixierungsmittels (Formol) aus gelöstem Silber entstanden sind Es muß vermutet werden, daß dieses aus den Sternzellen hinausdiffundiert aber noch nicht weiter im Gewebe verbreitet war, als das Tier bereits verendete und die Organe der Wirkung des Formols ausgesetzt wurden

Diese Beobachtungen weisen darauf hin, daß ein Zusammentreffen von geschütztem kolloiden Silber mit anderen kolloidalen Stoffen — auch wenn sie die gleiche elektrische Ladung besitzen — sowohl in vitro wie in vivo unerwunschte Folgen haben kann und laßt in dieser Hinsicht größte Vorsicht geboten erscheinen.

KAPITEL XV.

Pharmakologische Prüfung der Silbersole.

Für das Arbeiten mit kolloidem Silber ist es unerläßlich, dieses möglichst genau zu charakterisieren. Handelt es sich um reines, ungeschütztes Silbersol, so bereitet das Bestimmen seines Ag-Gehaltes keine Schwierigkeiten. Dagegen gelingt es nach den Erfahrungen von GUTBIER[1]), HUBER und KUPPINGER nicht, durch Ultrafiltration oder Dialyse das kolloide Silber quantitativ von den evtl. beigemengten Silberionen zu trennen. Sie empfehlen die Titration nach VOLHARDT zum Bestimmen des Gehaltes an Ag-Ionen. Durch die elektrometrische Titration nach TREADWELL[2]) und WEISS läßt sich mit größerer Genauigkeit feststellen, wie groß der Anteil an nicht reduziertem Silber ist, der als Silberion in dem Sol enthalten ist, nimmt man dann am Ultrafiltrat die gleiche Bestimmung vor, so kann man feststellen, ob und in welcher Menge Silberionen an das kolloide Silber adsorbiert sind. Man muß sich jedoch immer vergegenwärtigen, daß kolloides Silber sehr leicht Veränderungen unterliegt und deshalb diese Bestimmungen von Zeit zu Zeit zu wiederholen sind. Die Untersuchung mittelst des Ultramikroskopes gibt Aufschluß über die Teilchenzahl, aus ihr können wir unter Berücksichtigung der oben erwähnten Bestimmungen des Gehaltes an Ag-Ionen die Teilchengröße annähernd bestimmen. Wir können ferner feststellen, welche Farbe die Beugungsscheibchen haben, und so das betreffende Silbersol genauer charakterisieren. Wenn wir auch über die feineren Verhältnisse in dieser Hinsicht noch keine genaueren Kenntnisse besitzen, so kann man zunächst doch mit Sicherheit annehmen, daß ein Silbersol mit Teilchen von einem bestimm-

---

[1]) GUTBIER, HUBER u KUPPINGER, B. Chem Ges. Bd. 1, S. 748. 1922

[2]) TREADWELL, Acta Helv Chim Bd. 6, S. 518. 1923, ders ebenda Bd 8, S 89 1925

	Trockensubstanz	Aussehen der 2%iger Auflösung	Aussehen der stark verdünnten Auflösung	Auf Zusatz von verdünnter Mineralsäure zur 2%igen Auflösung	Bei nachfolgendem Neutralisieren	Bei Glüh
Vorschrift d. Ph. G. V	grün- oder braunschwarze metallisch glänzende Blättchen, die sich im Wasser kolloid lösen	undurchsichtig u. erscheint i. auffallenden Lichte trübe	durchsichtig u. klar, i. auffallenden Licht jedoch ebenfalls trübe	Niederschlag	löst sich kolloid	verko dabei ruch i ve braun Haar Beim hen terbleibt grau-we Rückstand
1	glatte, blauschwarze, metall. glänzende Lamellen	dunkelblaurot, i. d. Aufs. trübe, mit blauviolettem Schein im durchfallenden Licht in etwa 2 mm starker Schicht durchs., klar	in d. Aufsicht klar, schön weinrot, ohne den blauen Schimmer, durchsichtig	zunächst keine Veränderung, nach einiger Zeit dunklere Färbung, dabei durchsichtig, aber in der Aufsicht trüber. Nach einigen Stunden in der Aufs. schmutzig grün und schließlich schokoladenbraun, setzt langsam etwas ab	Bodensatz zerteilt sich, Lösung wie vorher	riecht stark verbr ten I ren, weil Rück
2	kleine blauschwarze bis kohlschwarze Blättchen u. Körnchen v. metallischem Glanze	tiefdunkelbraun, in der Aufsicht fast klar, i. durchfallenden Licht nur in dünnerer Schicht durchs., klar	in d. Aufsicht klar, schön braun, durchsichtig	ausgesprochene Trübung m. Farbumschlag in Graugrün, i. Durchsicht zunächst noch klar. Es bildet sich ein schwarzgrüner Bodensatz	Bodensatz geht wieder in feine Verteilung, es bleibt aber in der Aufsicht ein leicht gr Schimmer	ebe
3	kleine schieferfarbene, matte Splitter und Blättchen	tiefdunkelbraun, etwas trübe, mit grünlichem Schimmer in der Aufsicht, im durchf. Licht in dünnerer Schicht durchs., klar	in d. Aufsicht braunrot mit etwas grünl. Schimmer, durchsichtig, klar	schon geringer Zusatz bedingt eine schnell zunehmende Teilchenvergröberung, ausgesprochen Graufärbung, daß sich schon nach kurzer Zeit ein grauer Bodensatz bildet	Bodensatz geht in feine Zerteilung, Aussehen wie vorher	eben blend weil Rück
4	kleine schwarzgrüne bis kohlschwarze Körnchen mit metallischem Glanze	wie voriges	wie voriges	Trübung und Farbumschlag nach Grün in der Aufsicht, in Durchsicht zunächst unverändert; dann Trübung auch in der Durchs. u. Absetzen v. schwarzgrünem Bodensatz,	der wieder in feinste Verteilung übergeht. Flüssigkeit braun mit leicht grünl. Schimme der Aufsicht	Geru verbr ten I ren (wei Rück
5	kleine grünschwarze metallisch glänzende Körnchen	dunkelbraunrot, in d. Aufsicht trübe u. mit grünlichem Schimmer, in der Durchsicht in dünner Schicht ziemlich klar	in Aufsicht rotbraun, mit grünl. Schein, in Durchsicht fast klar	färbt sich fuchsrot, ganz trübe, es bildet sich dunkelrotbrauner Bodensatz,	der sich wieder fein zerteilt	ebe
6	kleine, teils kohlschwarze glänzende, teils braunschwarze glanzlose Körnchen	in d. Aufsicht schwarzgrau trübe, in d. Durchsicht tiefschwarz	in d. Aufsicht tiefschwarz trübe, in Durchsicht ziemlich klar	schwarzgrau, tiefschwarzer Niederschlag	geht nur zum Teil wieder in feine Zerteilung, es bleiben schwarze Klumpen am Boden liegen	Geruc verbr tem pier, brö liger rücks

...im Behandeln des Rückstandes mit HNO_3	Bei nachfolgendem Behandeln mit HCl	Bei diesem folgenden Behandeln mit NH_3	Bei Zusatz von NaCl-Lösung zur 2% Auflösung	Bei Zusatz von NaCl im Überschuß	Beim nachfolgenden Verdünnen mit viel Wasser	Bewertung
...ückstand ...öst sich	gibt weißen käsigen Niederschlag	löst sich	kein Niederschlag	Niederschlag	Niederschlag löst sich	gut
...öst sich	milchige Trübung, nur wenig Bodensatz HCl im Überschuß löst ihn und färbt die Flüssigkeit leicht gelb	der durch HCl bewirkte Bodensatz u. die milchige Trübung der Flüssigkeit verschwinden auf NH_3	zunächst unverändert, allmählich in d. Aufsicht trüber, mit blau- bis graugrünem Schimmer	ausgesprochene graugrüne Trübung, schnelles Absetzen	geht nicht wieder in feine Verteilung	gut
ebenso	weißer Niederschlag von AgCl	Niederschlag löst sich auf	sofort Farbumschlag in graugrün, es bildet sich langsam ein schwarzgrüner Bodensatz	Farbumschlag und reichlicher schnell absetzender Niederschlag	geht wieder in feine Verteilung, es bleibt aber eine leichte Trübung mit grünlichem Schimmer	gut
...t sich kaum ...n kalter ...HO_3, in erwärmter gibt eine mil...ige Lösung	ebenso	ebenso	ebenso	ebenso	ebenso, behält aber auch im durchfallend Licht einen etwas grauen Ton	gut
...öst sich	ebenso	ebenso	ebenso	ebenso	ebenso, in der Aufsicht mit leicht grünem Schimmer, erscheint vielleicht etwas weniger klar	gut
...öst sich	ebenso	ebenso	schokoladefarbig, trübe, zunächst kein deutl. Bodensatz, jedoch beträchtl. Teilchenvergröberung Allmähl. bildet sich etwas rotbr. Bodensatz	Farbumschlag n. tiefschw. ziemlich schnelles Absetzen	geht wieder in feine Verteilung, die Flüssigkeit bleibt aber trübe	schlecht
...t sich nicht, ...wirkt nur ...e Trübung	Trübung wird stärker und gelbgrünlich	keine Veränderung	in Aufsicht Flüssigkeit grauschwarz, trübe Dunkelgrauer Bodensatz	ebenso	bleibt unverändert	schlecht

ten Farbton gleichmäßiger ist als ein anderes, dessen Teilchen alle möglichen Farben aufweisen. Man vergesse aber nicht, auch die Untersuchung zu wiederholen. Eine Veränderung in der Farbe der Beugungsscheibchen ist oft das erste Zeichen des Alterns eines Silbersoles

Seit CREDÉ das kolloide Silber in die Therapie einführte und die Anregung zur fabrikatorischen Herstellung geschützter kolloider Silberpräparate gab, sind solche von den verschiedensten Herstellern in ziemlich großer Zahl auf den Markt gebracht worden. Damit erwuchs denen, die mit diesen Handelspräparaten experimentell arbeiten wollten, die Aufgabe, eingehender Prüfungen zum Charakterisieren dieser verschiedenen „kolloiden Silber", welchen Phantasienamen sie auch als gesetzlich geschützte Bezeichnung führen mögen Es besteht nun aber die bedauerliche Tatsache, daß die im Deutschen Arzeneibuch, VI. Auflage festgesetzten Vorschriften zur Prüfung eines kolloiden Silberpräparates durchaus unzureichend sind, schon 1912 hat HARNACK andere, dem verschiedenartigen Material gerecht werdende Prüfungsvorschriften gefordert. Eine tabellarische Zusammenstellung der Ergebnisse von der Prüfung sechs verschiedener Handelspräparate von kolloidem Silber nach den Vorschriften des D A. B. V. (VOIGT)[1]) läßt die Mängel deutlich erkennen, besonders wenn man die in der letzten Spalte aufgeführte Bewertung nach kolloidchemischen und klinischen Prüfungen berücksichtigt Nr. 1 und 3 entsprachen nicht in allen Punkten den Anforderungen des D. A B V., waren aber ausgezeichnete Präparate, Nr. 5, das umgekehrt diesen durchaus genügte, war unbedingt zu verwerfen

Zu demselben Urteil kommen auch DRESER[2]) und EVERS[3]), welche mit bestimmten Forderungen hervortreten und verlangen, daß die Prüfung sich auf viel mehr Punkte erstrecken solle, wie dies im D. A B V. geschieht Schon 1913/14 sind von pharmazeutischer Seite eine Anzahl von Untersuchungsmethoden in den Fachblättern veröffentlicht worden, welche in bequemer

[1]) VOIGT, Dtsche Militärärztl Ztschr 1917 H. 21/22
[2]) DRESER, Ztschr. exp Path u Ther 19. H 2
[3]) EVERS, B Dtsche Pharm Ges Bd 31

Weise ermöglichen, den Silbergehalt der geschutzten Handelspraparate zu bestimmen LEHMANN[1]) empfiehlt fur Trockenpraparate folgendes Verfahren 0,2 g Trockensubstanz in 10 ccm Wasser verteilt, werden langsam 10 ccm konz. Schwefelsäure und dann 2 g fein gepulvertes Kaliumpermanganat in kleinen Portionen unter standigem Umschutteln zugesetzt Nach 10 Minuten erhitzt man so lange, bis der Kolben sich mit weißen Schwefelsaurendampfen fullt. Nach dem Erkalten fugt man vorsichtig 50 ccm Wasser hinzu, zerstört den Überschuß an Mangansuperoxyd durch Oxalsaure, so daß die Flussigkeit hellgelb und klar wird und titriert mit n/10 Rhodanammoniumlösung unter Verwendung von Eisenalaunlösung als Indikator. (1 ccm entspricht 0,108 g Ag) Das Verfahren laßt sich auch auf geschutzte Silberhydrosole anwenden. DANKWORTH zerstört das Schutzkolloid durch ein Gemisch von 5 ccm Perhydrol und 15 ccm 25%iger Salpetersaure, verdunnt und titriert ebenso Im wesentlichen ebenso verfahrt KRONDÖRFER[2]), wahrend KÖNIG[3]) das ungelöste Trockenpräparat mit 20 ccm Salpetersaure langsam verascht, mit Wasser auffullt und titriert.

Es muß aber auch an dieser Stelle dem weitverbreiteten Irrtum entgegengetreten werden, daß in erster Linie der Ag-Gehalt eines kolloiden Silbers über seine Eignung für therapeutische Zwecke entscheide. (Daß andererseits verschiedene Konzentrationen bei einzelnen Handelspraparaten kolloidchemisch erhebliche Unterschiede aufzuweisen vermögen (VOIGT), sei hier der Vollständigkeit halber erwahnt, doch ist diese Erscheinung durch das Schutzkolloid bedingt.)

Den Gehalt an Ag-Ionen bei den geschutzten kolloiden Silberpraparaten zu bestimmen, erscheint für biologisches und therapeutisches Arbeiten unbedingt erforderlich. Hat doch V HENRI s Zt. erklart, daß die durch elektrische Zerstäubung gewonnenen Praparate bis zu $^2/_3$ ihres ganzen Silbergehaltes in Form von Ag-Ionen enthielten, nachdem PAUL[4]) zuvor mit seiner

---

[1]) LEHMANN, Arch Pharm 1914 Bd. 252, S 9.
[2]) KRONDÖRFER, Apoth. Ztschr 1914 Bd. 29, S. 901.
[3]) KÖNIG, ebenda. 1913. Bd 28, S 242
[4]) PAUL, Zschr. Elektrochem 1912 Bd 18, S. 521

Untersuchung uber den Ionengehalt der verschiedenen Praparate auf diesen wichtigen Punkt aufmerksam gemacht hatte Die elektrometrische Titration, wie sie von TREADWELL[1]), PAUL[2]) und seinen Schülern fur diese Zwecke benutzt wird, stellt aber nur eine — allerdings besonders feine und genaue — Methode der Prüfung auf Ag-Ionen dar.[3]) Mit Hilfe dieses Verfahrens hat neuerdings VOIGT eine Reihe von Handelspraparaten untersucht, die zur therapeutischen Verwendung bestimmt sind, indem er mit Bromnatrium gegen eine Vergleichselektrode von Bromsilber titrierte und zugleich den Einfluß des Verdunnens auf ihren Gehalt an Silberionen studiert. (Es sei hier bemerkt, daß eine relative Zunahme des Gehaltes an Ag-Ionen sich nach den Beobachtungen von VOIGT auch bei ungeschutzten Silberhydrosolen findet, vergl. S 43.) Die Ergebnisse dieser Untersuchungen unterscheiden sich in einzelnen Punkten von denen anderer Autoren, jedoch nur in der Richtung, daß VOIGT bei allen Praparaten mit Ausnahme der 12 $^0/_0$igen Kollargollösung einen mehr oder minder hohen Anteil von Silberionen feststellen konnte. Tabelle XXI gibt den Gesamtsilbergehalt und daneben den mit zunehmender Verdunnung steigenden Gehalt an Ag-Ionen, Tabelle XXII bringt eine Gegenuberstellung des durch Elektrotitration gemessenen Gehaltes der einzelnen Praparate und Verdünnungen (g) und des Betrages, den man nach dem Grade der Verdünnung hatte erwarten mussen (r). g · r druckt also die Zunahme an Silberionen aus.

GUTBIER[4]), HUBER und KUPPINGER haben gezeigt, daß man bei mit Pflanzenschleim geschutztem kolloiden Silber die Ag-Ionen einfach nach VOLHARDT titrieren kann, sobald der Gehalt an Schutzkolloid nicht 0,4 $^0/_0$ uberschreitet. Fur alle anderen Falle empfehlen sie folgendes Verfahren Eine bestimmte Menge des Hydrosols wird mit reinstem gepulverten Ammoniumkarbonat versetzt, bis dieses und auch das zuerst gebildete Silberkarbonat gelöst sind Die Flussigkeit wird nun

---

1) TREADWELL l c

2) PAUL l c

3) VOIGT, Klin. Wschr Bd. 7, S 1417 1928

4) GUTBIER l. c

Tabelle XXI.

Trockenpräparat	0,3 %ige Lösung		0,03 %ige Lösung		0,01 %ige Lösung			
	Gesamtsilbergehalt	Ag-Ionengehalt	Gesamtsilbergehalt	Ag-Ionengehalt	Gesamtsilbergehalt	Ag-Ionengehalt	Gesamtsilbergehalt	Ag-Ionengehalt
Lysargin	186 10^{-4}	5,8 10^{-4}	186 10^{-5}	14,56 · 10^{-5}	63,0 10^{-5}	9,925 10^{-5}		
Dispargen	77,4 · 10^{-4}	2,93 · 10^{-4}	77,5 10^{-5}	7,1 10^{-5}	25,8 10^{-5}	5,1 10^{-5}		
Kollargol	264,2 · 10^{-4}	9,66 · 10^{-4}	264,2 10^{-5}	16,2 · 10^{-5}	88,2 10^{-5}	7,7 10^{-5}		
Arg. coll.	179,0 10^{-4}	1,63 · 10^{-4}	179,0 10^{-5}	3,13 10^{-5}				
	unverdünnt		verdünnt auf $^1/_{10}$		verdünnt auf $^1/_{100}$		verdünnt auf $^1/_{1000}$	
10 ccm fertige Lösungen von:								
Fulmargin frisch	10,0 · 10^{-3}	1,57 10^{-3}	10,0 10^{-4}	1,68 10^{-4}	10,0 10^{-5}	3,13 10^{-5}		
Fulmargin alt	12,0 10^{-3}	0,0107 10^{-3}	12,0 10^{-4}	0,183 10^{-4}	12,0 10^{-5}	1,4 10^{-5}		
Elektrokollargol	6,0 10^{-3}	0,187 10^{-3}	6,0 10^{-4}	1,10 10^{-4}	6,0 10^{-5}	4,32 · 10^{-5}		
Aurokollargol	6,0 · 10^{-3}	0,128 10^{-3}	6,0 10^{-4}	0 218 10^{-4}	6,0 10^{-5}	1,07 10^{-5}		
Kollargol	10,2 · 10^{-1}	0,0	10,2 · 10^{-2}	0,0	10,2 10^{-3}	0,14 · 10^{-3}	10,2 10^{-4}	0,28 10^{-4}
Argoflavin	92,6 10^{-4}	41,75 10^{-4}	92,6 10^{-4}	13,16 10^{-4}	9,26 10^{-4}	1,39 · 10^{-4}		

Tabelle XXII. Trockenpräparate.

	Ag-Gehalt	0,3 %	0,03 %	$\frac{g}{r}$	0,01 %	$\frac{g}{1}$
Lysargin	62 %	58,25 · 10^{-4}	g 14,56 10^{-4}	$\frac{3}{1}$	g 99,25 · 10^{-5}	$\frac{5}{1}$
			r 5,83 10^{-4}		r 19,4 10^{-5}	
Dispargen	25,8 %	29,34 10^{-4}	g 71,2 · 10^{-5}	$\frac{3}{1}$	g 51,18 10^{-5}	$\frac{5}{1}$
			r 29,4 · 10^{-5}		r 9,8 10^{-5}	
Kollargol	88,2 %	96,6 · 10^{-4}	g 16,18 10^{-4}	$\frac{1,5}{1}$	g 77,7 10^{-5}	$\frac{2}{1}$
			r 9,66 10^{-4}		r 32,2 10^{-5}	
Arg coll	59,7 %	16,3 · 10^{-4}	g 31,3 · 10^{-5}	$\frac{2}{1}$	u u.	
			r 16,3 10^{-5}			

Fertige Lösungen

	Ag-Gehalt	Ag-Ionengehalt der fertigen Lösung	verd. $^1/_{10}$	$\frac{g}{r}$	verd. $^1/_{100}$	$\frac{g}{r}$
Fulmargin frisch	0,1 %	15,75 10^{-3}	g 16,83 10^{-4}	$\frac{1}{1}$	g 31,3 10^{-5}	$\frac{2}{1}$
			r 15,75 10^{-4}		r 15,7 10^{-5}	
Fulmargin alt	0,12 %	10,7 10^{-5}	g 18,34 10^{-5}	$\frac{18}{1}$	g 14,0 10^{-5}	$\frac{127}{1}$
			r 10,7 10^{-6}		r 1,07 10^{-6}	
Elektrokollargol	0,06 %	18,7 10^{-4}	g 11,0 10^{-4}	$\frac{6}{1}$	g 43,2 10^{-5}	$\frac{23}{1}$
			r 18,7 10^{-5}		r 18,7 10^{-6}	
Aurokollargol	0,06 %	12,8 10^{-4}	g 21,6 10^{-5}	$\frac{2}{1}$	g 10,7 10^{-5}	$\frac{8}{1}$
			r 12,8 10^{-5}		r 13 0 10^{-6}	
Argoflavin	0,093 %	41,75 10^{-3}	g 13,16 10^{-3}	$\frac{3}{1}$	g 13,9 10^{-4}	$\frac{3}{1}$
			r 41,75 10^{-4}		r 41,75 10^{-5}	
		fertige und $^1/_{10}$ Lösung	$^1/_{100}$		$^1/_{1000}$	
Kollargol	10,2 %	0,0	14,02 10^{-4}		g 28,1 10^{-5}	$\frac{2}{1}$
					r 14,0 · 10^{-5}	

g bezeichnet den gemessenen Gehalt an Ag-Ionen, r bezeichnet den rechnerisch zu erwartenden, $\frac{g}{r}$ gibt das Verhältnis der tatsächlich vorhandenen (g) zu der nach dem Grade der Verdunnung zu erwartenden (r) Menge von Ag-Ionen an.

unter ständigem Rühren in überschüssigen Methylalkohol getropft, den Niederschlag läßt man 24 Stunden absetzen, dekantiert und wäscht ihn auf dem Filter aus und destilliert den Alkohol ab Den Rückstand löst man in HNO_3 und titriert nach VOLHARDT Von anderen Prüfungen auf das Vorhandensein von Silberionen sei die sehr einfache Methode von DRESER[1]) erwähnt, der die Beeinträchtigung der Kohlensäureentwicklung nach Zusatz der auf den gleichen Ag-Gehalt berechneten Menge Silberhydrosols aus 10 %iger Rohrzuckerlösung durch obergärige Hefe als Maßstab für die Verunreinigung mit Ag-Ionen benutzt. Eine von ihm veröffentlichte Zusammenstellung gibt die folgende Tabelle nur in etwas veränderter Reihenfolge

Präparat	entwickelte CO_2	Beeinträchtig. d. CO_2-Entw.
I. Leerversuch	12,4 ccm	0 %
II. Dispargen fein 0,03 g	12,2 ccm	1,7 %
III. Dispargen grob 0,03 g	11,9 ccm	3,9 %
IV. Präp. R. 0,1	7,6 ccm	38,6 %
V. Präp. R. 0,02	4,6 ccm	62,9 %

Den Beweis dafür, daß in der Tat die Hemmung der CO_2-Entwicklung durch die Ag-Ionen bedingt ist, vermochte DRESER dadurch zu erbringen, daß er durch Zusatz von reduzierenden Stoffen zu den verunreinigten (silberionenhaltigen) Präparaten diese Wirkung aufzuheben vermochte

Bisher ist das Schutzkolloid bei der Charakterisierung eines kolloiden Silbers nach den Vorschriften des D. A. B V. arg vernachlässigt worden. Nachdem die Untersuchungen von VOIGT gezeigt haben, welche Verschiedenheiten bei den einzelnen Handelsmarken von kolloidem Silber gerade durch die Schutzkolloide bedingt werden, müßte auch ein Prüfungsverfahren angegeben werden, das nicht nur den Gehalt an Schutzkolloid, sondern auch dessen Eigenschaften einigermaßen bestimmt. Es

---

[1]) DRESER· l. c.

sei hier auch daran erinnert, daß neben den Eiweißabbauprodukten, z. B. das Gummi arabicum ein für medizinische Zwecke recht brauchbares Schutzkolloid darstellt, ja vielleicht mancherlei Vorteile vor diesen hat[1]). Man darf auch nicht vergessen, daß Schutzkolloide aus der Reihe der Eiweißkörper bei parenteraler Zufuhr von sich aus Erscheinungen auslösen können, die in das Gebiet der Anaphylaxie und jedenfalls nicht zu den von dem kolloiden Silber zu erwartenden Wirkungen gehören.

Bei dem Berechnen der Teilchengröße aus der Teilchenzahl muß man sich vergegenwärtigen, daß wir nur den Ag-Anteil zu berechnen vermögen, aber den auf das Schutzkolloid entfallenden Anteil meist vollständig vernachlässigen. Die so bestimmte Teilchengröße gestattet deshalb nicht ohne weiteres einen Rückschluß auf die Eignung eines geschützten kolloiden Silbers für bestimmte Zwecke. (Es sei hier erwähnt, daß die nach intravenösen Injektionen bei manchen Präparaten auftretenden Schüttelfröste vielfach mit der Größe der Schutzkolloidpartikelchen in Zusammenhang zu stehen scheinen, vgl. später!) Aus dem Zusammentreten von Silber- und Schutzkolloidteilchen in einem Verhältnis, das hauptsächlich durch die Größe und die Menge beider bedingt wird (ZSIGMONDY und JOEL, VOIGT), resultieren neue Gebilde, die gegen die fällende Wirkung von Elektrolyten mehr oder weniger unempfindlich sind. Bei fertigen Präparaten wird man den Grad der Elektrolytfestigkeit ohne Schwierigkeiten durch die Menge eines Elektrolyten — etwa NH_4NO_3 — ausdrücken, die erforderlich ist, eine bestimmte Menge von einem Silbersol von bestimmtem Ag-Gehalt vollkommen auszufällen. Es ist nun bei derartigen Prüfungen außerordentlich wichtig, festzustellen, ob das ausgeflockte Silber restlos wieder kolloid löslich ist, und ob Teilchenzahl und -größe durch diesen Prozeß nicht beeinflußt werden. Dies ist allerdings nur mit Hilfe des Ultramikroskopes möglich, dürfte aber m. E. doch nicht vernachlässigt werden, wenn es sich darum handelt, ein kolloides, geschütztes Silber genau zu charakteri-

---

[1]) Vergl. Kap. XII, S. 96.

sieren. Was nun das Schutzkolloid als solches anbetrifft, dürfte es ohne besondere Schwierigkeiten gelingen, einen Aufschluß über seine Zugehörigkeit zu dieser oder jener Gruppe zu erhalten, aber feinere Unterscheidungen durchzuführen ist außerordentlich schwer Da wir aber über die Rolle des Schutzkolloides bei verschiedenen, besonders medizinischen und biologischen Erscheinungen noch ganz im unklaren sind, erscheint auch ein möglichst gründliches Prüfen eines geschützten Silberhydrosols auf die Eigenschaften seines Schutzkolloides erforderlich. Die von Voigt angewendete Methode, das Verhalten der Teilchenzahl nach Behandeln des Silbersols mit verschiedenen Salzlösungen u. a zu studieren, gibt in dieser Hinsicht manche Aufschlüsse, es gilt nun, die geeignetsten Lösungen für diese Reaktionen zu finden Dabei kommt uns eben der Umstand zu statten, daß ein geschütztes Metallhydrosol weitgehend die Eigenschaften seines Schutzkolloides annimmt. Diese Tatsache scheint mir im allgemeinen viel zu wenig beachtet zu werden, obgleich Zsigmondy wiederholt darauf aufmerksam gemacht hat

Literaturübersicht.

Die Zahl der Veröffentlichungen, die sich mit dem kolloiden Silber beschäftigen, ist so groß, daß es nicht möglich war, sie alle im Text zu berücksichtigen. Zudem lag hier noch eine Schwierigkeit vor, die sich bei der Bearbeitung des „kolloiden Goldes“ in diesem Umfange nicht geltend gemacht hatte, daß nämlich all diesen Arbeiten ein Ausgangsmaterial zugrunde lag, das, verglichen mit dem des kolloiden Goldes, nicht allen berechtigten Anforderungen genügte Um nun die Orientierung auf dem Gebiete, welchem dieser Band gewidmet ist, zu erleichtern und demjenigen die Wege zu ebnen, der mit kolloidem Silber experimentell arbeiten will, bringt dieses Kapitel eine alphabetische Zusammenstellung der Veröffentlichungen, welche dem Verfasser für diese Zwecke besonders beachtenswert erschienen Es sei hier aber noch einmal ausdrücklich erklärt, daß die vom Verlag geforderte knappe Fassung ihm mancherlei Beschränkung in dieser Hinsicht auferlegt hat, er hofft gerade durch diese Zusammenstellung die Aufmerksamkeit auch auf Veröffentlichungen zu lenken, die er im Text nicht besprechen konnte.

Achard, Ch. et Weil, P. E., Le sang et les organes hématop du lapin après l'injection intraveneuse de collargol. — Arch. de Méd. expér. et d'Anat pathol. Bd. 19. 1907.
Compt. rend. de la Société de Biol p 93. 1907.
Réf. La Presse Médic Nr. 9, S 72 1907.

Achard et Aynaud, Sur les conditions histo-chimiques de l'imprégnation par l'argent — Soc. de Biol Bd 61, p. 43.

Achard et Emile, Le sang et les organes hématop. du lapin après l'injection intrav. de collargol. — Soc. de Biol Bd 62, Nr. 11, S. 93 1907.

Alexander, Behandl. d. sept. Erkrank. m Silberpräparaten — Therap. Monatsh. Bd. 32, S 384. 1918.

Altschäffl, Paul, Über Reizmittel f. d. blutbildenden Organe — Inaug.-Dissert Erlangen 1919.

ANGELI, A., Chimica d'argentoterapia. — Atti de l'Acad dei Lincei Rendiconti, Bd. 21, S. 12. 1912.

ARNOLD, Über die Wirkung intrav. Kollargolinj. bei einigen Infektionskrankheiten. — Zentralbl f. inn. Med Bd. 28. 1907.

ASCOLI, M., Über Hämolyse durch koll. Silber, Silber und Silbersalze. — Ztschr. f. Chem. u. Industr d. Kolloide Bd. 5, S. 186. 1909.

ASCOLI, M. u IZAR, G., Pavia. — Compt. rend de la Soc. de Biol. Bd 65, S 426 1908.

ASCOLI, M u. IZAR, G., Physiopathol. Wirkung koll Metalle auf d Menschen. — Berl klin. Wschr. Nr. 21, S. 659. 1907. Biochem. Ztschr. Bd. 5, S. 394. 1905.

ASCOLI, M., Über die biol Wirkung anorgan Hydrosole u. Salze. — Ztschr. f. Chem u. Industr. d. Kolloide Bd. 5, S. 293. 1909.

ASCOLI, M. u. IZAR, G., Beeinfluss. d. Autolyse d. anorgan Kolloide. — Biochem. Ztschr. Bd 7, S 142, Bd. 10, S 356 und Bd. 14, S 491. 1908

ASCOLI, M. u. IZAR, G., Katalytische Beeinfluss d. Leberautolyse d kolloide Metalle. I. — Mitteilung Berl klin. Wschr. Nr 4. 1907.

ASCOLI, M. u. NOVELLO, F., Hémolyse par l'argent coll., l'argent et les sels d'argent. — Compt rend. de la Soc. de Biol. Séance 8 5. 1908, Bd. 84, S. 724.

ASCOLI, M. u. NOVELLO, F, Apropos de l'action hémolit. de l'argent coll — Compt. rend. de la Soc. de Biol. Séance 18. 7. 1908, Bd. 65, S. 59.

ASCHNER, BERTA, Aussprache z. Vortrag d H P. SAXL u. F. DONATH: Intraven. Injekt. bei blockiert. retikuloendothel. System — Wien. klin. Wschr. Nr. 26, S. 655. 1924.

ASSMANN, Beitrag z. Desinfekt. d. Darmkanals unter bes. Berücksicht. v. Kollarg und Lysargin. — Ztschr f Tiermed. Bd. 15, S 121. 1907.

ATTINA, Heilung ein. Falls v. Gesichtserysipel m. Elektrokollargol. — Gaz. osped. S. 849 1914.

AXENFELD, Die Kolloidmetalle als physiol. Reagenz. — Zentralbl. f. Physiol. Bd. 22, S. 727. 1908.

BAIL, OSKAR, Über das Verhalten grampositiver u. -negativer Bakterien. — Wien. klin. Wschr. Nr. 29, S. 752. 1919.

BAILEY, G H., Suboxide of Silver. — Journ. Chem. Soc. Bd. 51, S. 416. 1887.

BAILEY, G. H. u. FOWLER, G. I., Suboxide of Silver (Ag_4O). — Chemical News. Bd. 55, S. 185. 1887.

BAMBERGER, Über d. Resorption d. Silbers v. d. Haut aus. — Inaug.-Dissert. Würzburg 1902.

BARUS. — Sill. Am. Journ. (3), Bd. 48, S. 451. 1895.

Barus u. Schneider. — Ztschr. f. phys. Chem. Bd. 8, S. 278—98. 1891.

Bechhold, Silberkohle u. Silberbolus. — Münch. Med. Wschr. Bd 2. 1923.

Bechhold, Kolloid-Therapie. — Vortr. z. I. Tagung d. Kolloidgesellsch. in Leipzig am 15.—17. 9. 1922.

Bechhold, Tierexperiment. Studien über Kolloidtherapie. — Münch. Med. Wschr. Nr. 41, S. 1447. 1922.

Bechhold, Über Kolloid-Therapie. — Klin. Wschr. Nr. 19, S. 903. Münch. Med. Wschr. Nr. 13, S. 409. 1923.

Bechhold, Die Kolloide in Biologie u. Medizin. II. Aufl. — Dresden u. Leipzig Verlag v. Theod. Steinkopff. S. 395. 1919.

Bechhold, Adsorptivdesinf. d. Metallkombin. u. disperse galvan. Ketten. — Ztschr. f. Elektrochemie Bd. 24, Nr. 11/12, S. 147. 1918.

Bechhold u. Hebler, Nephelometrie gefärbter Sole. — Koll. Ztschr. Bd. 3, S. 7.

Becher, Hub., Versuche über d. keimtötende Wirkung intraven. Sepsismittel. — Zentralbl. f. Gyn. Nr. 34, S. 1218. 1921.

Bendig, Arthritis gonorrhoica. — Med. Klinik Bd. 4, Nr. 34, S. 1305. 1908.

Bennett u. Bunhaus, Der passive Zustand d. Metalle. — Ztschr. f. Elektrochemie 1916.

Bernhard, H., Untersuch. über d. desinfiz. Wirkung einiger neuer Silberpräparate. — Inaug.-Dissert. Gießen 1920. Zentralbl. f. bakteriol. Parasitenkunde Bd. 85, S. 46. 1921.

Beringer, K., Liquoruntersuch. mit d. Kollargolreaktion nach Ellinger. — Münch. Med. Wschr. Nr. 49. 1922.

Bersch, Ein weiterer Beitrag z. therap. Verwend. d. koll. Silbers. — Münch. Med. Wschr. S. 1607. 1915.

Beyer, Das Verhalten d. lösl. Silbers im Körper. — Münch. Med. Wschr. Bd. 8. 1902.

v. Bibra, E., Über d. Schwärzung d. Chlorsilbers am Lichte u. über Silberchlorür. — Journ. f. pr. Chemie (2) Bd. 12, S. 39. 1875. Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 8, S. 741.

Billitzer, Elektrolyt. Herstell. v. kolloid. Hg u. einig. neuen kolloid. Metallen. — Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. Bd. 35, S. 1929. 1902.

Bley, K., Die Aborte in d. Jahren 1912—17 inkl. — Monatschr. f. Geb. u. Gyn. Bd. 48, S. 393. 1918.

Blum, Zur Kollargolfüllung d. Nierenbeckens. — Arch. f. klin. Chir. 1914.

Blumenthal, Kollargolbehandl. akut. rheumat. Erkrankungen. — Med. Klinik Bd. 17. 1921.

BOCK, AUGUST, Über Fiebererschein. u intraven. Injekt. vornehml indifferent. Partikelchen.	Arch. f. experim. Pathol. u. Pharm. Bd. 68, S. 1. 1912.
BOCKMÜLLER, Erfahrungen m. Elektrokollargol.	Dtsch. Med. Wschr Bd 45, S, 495. 1919
BOENINGHAUS, H. u. POLLAK, W., Über d Wirkungsweise d. peroral verabreicht Kollarg. b. Harnwegsinfekt	Wien. Med. Wschr. Nr. 39, S. 1136. 1926.
BOENINGHAUS, Beitr. z. Behandl. d. Blasengeschwülste.	Arch. f. klin. Chir. Bd. 136, S. 122. 1925
BORJESON, Vergoldung von Amikronen einig Kolloide	Koll Ztschr Bd. 27, S, 19.
BOESE, Kollarg in Chirurg. u. Gynäkol.	Ztschr. f. Chir Bd. 163, S. 62. 1921.
BOETTNER, A., Über Kollargolanaphylaxie u. ihre Bedeutung f. d. menschl Anaphylaxie.	Dtsch. Arch. f. klin. Med. Bd. 125, S 1. 1918.
BOETTNER, A., Zur Kollargoltherapie d. chron. Gelenkrheum. m. besond Berücksicht. d Kollargolanaphylaxie.	Münch. Med. Wschr. Nr. 12, S. 341. 1920.
BOETTNER, A., Über Kollargolwirk. m. besond. Berücksicht. d. Wirk. d. Kollargolbestandteile.	Münch. Med. Wschr. S 876. 1921
BOETTNER, A., Über Silbertherapie.	Ther. Halbmonatsh. H. 12, S. 353. 1921.
	Med. Klin. Bd. 17, Nr. 38, S. 1160. 1921.
BOETTNER, A., Ist d. Wirk. d. Kollarg. u. Elektrokollarg. auf s. Gehalt an Schutzkoll. zurückzuführen?	Zentralbl. f. Gynäk. Nr 19, S. 760. 1922
BOGEN, Das Kollarg. b. hochfiebernden sepsisartigen Allgemeininfektionen d. Kinder.	Jahrb. d. Kinderheilk. Bd. 85. 1917.
BONSMANN, M. R., Vergleichende Untersuch. über Kolloidreaktion im Liqu. cerebrosp.	Dtsch. Arch. f. klin. Med. Bd. 134, S. 20. 1920.
BOSSAUT u MARCHLET, Wirkung d. koll. Metalle auf d. Phagocytose.	Dtsch. Med Wschr. Nr. 42. 1908
	Gaz d. hôpit. Nr. 103. 1908.
BOURGUIGNON, JEANNE, L'argent colloidal.	Thèse de Paris. 1908.
	Thèses médicals. Paris. 1907.
BOURGUIGNON, JEANNE, Sur le pouvoir hémolit. de l'argent. coll.	Compt. rend. de la Soc. de Biol. Séance 18. 6. 1908.
BOURGUIGNON, JEANNE, Recherches expérimentels sur l'action de l'arg. coll. sur la température.	Compt. rend. de la Soc de Biol. Séance 20. 6. 1908.

BOUSQUET, L. et ROYER, H., Etude physicochim. et biol des métaux colloidaux. — Revue de Méd. Bd. 28, Nr. 12, S 1041. 1908

BORDET, G, Propriétés physiqu. et chémiqu. des solutions coll. des métaux dans leurs rapports avec leurs applicat. thérapeut. — Bull gén. de Thérapie Bd 153, S 181 1907.

BRÄTZ, W, Die Kupfferschen Sternzellen u ihr Verhalt. gegenüb koll Metallen. — Frankfurt. Ztschr f. Pathol. Bd 3, S 931 1909

BREDIG, G., Die fermentative Wirk d Platins u and. Metalle. — Ztschr. f Elektrochem. Bd 7, S 161 1900.

BREDIG, Anorganische Fermente — Leipzig. 1901

BRUINE PLOOS VAN AMSTEL, Pneumonie u. Appendizitis. — Ztschr. f ärztl. Fortbild. Nr 13, S 393. 1922.

BRÜNN, W., Zur Auffassung u. Therap. d. Typhus abdom — Berl. Klin. Wschr. Nr 23, S 621. 1916

BRUNNER, Über lösl Silber u seinen therap. Wert — Fortschr. d Med. Bd. 18, Nr. 20 1900

BUCHNER, Über d Reaktion d Siliciumwasserstoffs auf konzentr. Silberlösung. — Chem Ztschr. Bd. 9, S 484

BUSCHKE, A, JACOBSOHN, F. u. KLOPSTOCK, S., Über d. Wesen d. oligodynam. antibakter Metallwirk — Dtsch. Med. Wschr. Nr 15, S 595 1925

CAREY, LEA, Über Lösungen v. metall. Silber. — Ztschr. f. anorg. Chem. Bd. 7, S. 341. 1894.

CAREY, LEA, Allotropes Silber — Amer. Journ. of Science Bd. 41. Sill. Amer Journ. [of Science] 48. S. 343. 1894. Amer Journ. of Science Bd. 41, S 482.

CARL, Über d. Verwendungsmögl. v. Elektrokollarg.-Lsg. ohne Zus. v. Kochsalzlsg — Med Klinik Bd 15, S 170. 1919.

CASTORO, Über d. Darstellung kolloid Metalle m Hilfe v. Akrolein. — Koll Ztschr. Bd. 6, S. 287 1909/1910

CAUSSADE et JOLTRAIN, Modifications apportées aux formules cytologiques du sang et du liquide cephalorachidien par les injections de métaux colloidaux. — Société médicale des Hôpitaux de Paris S. 321. 1908

CHRESOLE. — Rivista veneta di Scien Medic. Bd. 21. 1904.

CHARRIER, Etude experiment. des propriétés thérapeut. de l'argent coll. Mécanisme de son action — Compt. rend. de la Soc. de Biol Bd. 62, S. 83. 19 1. 1907

CHESNEAU, Fenstergläser des Mittelalters. — Compt. rend de la Soc de Biol. Bd 160, S. 622. 1915

CHIRIE et MONIER-VINARD, Action expériment. in vitro et in vivo de l'argent coll. électr. sur le pneumocoque. — Compt rend. de la Soc de Biol. Bd. 61, S. 673. 1906.

CITRON, J., Das klin Bild d. spanischen Grippe. — Berl. klin Wschr. S. 1021. 1918

CITRON, J, Günstige Beeinfluss von Kollargolanaphylaxie (bei Typhösen) durch $CaCl_2$ — Dtsch. Med. Wschr. Bd. 46, Nr 13, S. 366 1920

CITRON, J., Die Tonsillen als Eingangspforte f Infekt — Dtsch. Med Wschr Bd 46, Nr 13, S 340 1920

CITRON, Die Proteinkörpertherapie u. ihre Beziehungen z. spezif Immunitat. (Intraven. Coll. Lsgn) — Ztschr f. ärztl Fortbildung Nr. 9, S 241 1921

COHN, E, Über d antisept. Wert d Arg coll. Credé u. s. Wirkung bei Infekt — Zentralbl f Bakteriol Bd. 32 1902

COHN, E, Die v. Kupfferschen Sternzellen d Säugetierleber u ihre Darstellung. — Beitr z. path Anat u allgem. Path. Bd. 36, H 1. 1904
Inaug.-Dissert Königsberg 1902

COLEMANN, Intraven. Injekt. v. coll. Ag. z. Behandl. d. Erysipels. — Zentralbl. f. Chir. S 455. 1904

CORSALETTI, Anwendung d. Kollarg.-Reakt. (Axenfeld) z. Unterscheidg. d. flexorischen von d. extensorischen Muskeln. — Gaz Op 32, S. 243 1911

COURMONT u. DUFOURT, Über d. Einwirkg. koll. Metalle auf homogene Kulturen v. Tuberkelbazillen. — Soc. de Biol. 29 11. 1913.
Ref La Presse médic Nr. 98, S 984. 1913

CREDÉ, Behandl. sept. Erkrank. m intraven. Kollarg.-Injekt — Dtsch Arch. f klin Chir Bd 55, H. 7.

CREDÉ, Wie wirkt Kollargol? — Ztschr f ärztl. Fortbildg Nr. 20. 1904.

CREDÉ, Silber in chirurg. u bakteriol. Beziehung Actol und Itrol — Apoth Ztg. Bd 11, S 165 1896
Merks Jahresber. 1897/48. 1898/35 1900/65 1901/48

CRISPIN, ANTONIO, Argyrie. — The Journ. of the Amer. med assoc. vol. 62, S. 1394

CROHN, Intraven. Kollarg.-Behandl. b. Gonorrhoe. — Münch Med. Wschr. Bd. 65, S. 116. 1918.

CROOKES, H., Metallkoll. u bakteric. Eigenschaften. — Chem. News. Bd. 109, S 217 1917.

DANKWORT, Bestimmen d Ag-Gehaltes bei kolloidem Silber — Arch Pharm Bd. 252, S. 497. 1914

DANKWORT u. SADOWSKI, Bildung v Silberspiegeln. — Arch. Pharm. Bd 260, S. 137

DECKER, C., Beiträge zur Kollargoltherapie. — Inaug-Dissert. Bonn 1910.

DEMBER, Einfluß v. ultraviol Strahlen auf Metalle — Annal. d Phys Bd. 30, S 137 1909

DIETRICH, H., Ist d. Wirk. d. Kollarg u Elektrokollarg auf sein. Gehalt an Schutzkoll zurückzuführen? — Zentralbl. f Gyn. Bd. 45. S. 1494. 1921.

DIXON, W. E, Behandl. durch fiebererzeugende Stoffe. — Brit. Med. Journ. Nr 3177, S. 819. 1921.

DOERR, Zur Oligodynamie d. Silbers. II. Mitteil — Bioch. Ztschr Bd. 107, H 4/6, S. 207, 1920.
Bioch. Ztschr Bd. 113, S. 58 1921.

DOERR u. BERGER, Oligodynamie d Silbers. — Bioch Ztschr Bd 131, S 351. 1922.

DORN, Die intraven. Anwend. d. Arg. Koll. u. dessen therap. Wirkungswert. — Inaug-Dissertation. Bern 1904

DORNER, Neueres über Therapie d akut. Gelenkrheumatismus — Med Klinik Bd. 2. 1913.

DRESER, Zum Argent. Koll. d. Arzeneibuchs — Ztschr f. exper. Path u. Ther Bd 19, H 2.

DUMANSKI, Koagul. d. koll. Silbers „wirksames Reduktionsmittel" — Journ. russ. phys. chem. Ges. Bd. 36 1904.

DUNGER, REINH., Das Verhalten der Leukozyten bei intraven Kollargolinjekt. u. ihre klin. Bedeut. — Arch. f. klin. Med Bd 91, S. 428. 1907. Münch Med. Wschr. Nr. 36. 1907.

DUVERNAL, H., The electric colloids in the major infections. — Clinical Journ Bd. 11 (?), S 126. 1912.

ELLINGER, Beiträge z Theorie d. Kolloidreakt. im Liquor cerebrospin. — Hoppe-Seyler's Ztschr. f physiol. Chem. S. 245 1921.

ELLINGER, Über d. Verwend. d. Kollarg zur Untersuch. d. Liqu cerebrospin. — Berl. klin Wschr Nr 34 1921

ELSTERMANN, Die Struktur dünner Silberniederschläge. — Ztschr f physik. Chem. Bd 106, S. 403. 1923.

ELSTERMANN u. STERN, Über Sichtbarmach. dünner Silberschichten auf Glas — Ztschr. f physik Chem. Bd 106, S. 399. 1923.

ENGELMANN, BRUNO, Ist d. Glyzerinreakt. nach GAABE ein Indikat. d. Silbergeh. im Blut nach Injekt. körperfremd. Stoffe? — Münch. Med. Wschr. Nr 4, S. 120. 1922.

EPPINGER, H., Über Ikterus — Kongreßber. d 34. Kongr. d. Dtsch Ges. f. inn. Med
Therap d Gegenw. S. 177. Mai 1920.

EPPINGER, H., Das reticuloendothel. System. — Klin. Wschr. Nr. 21, S. 1078. 1922.

ERDMANN, CHARLOTTE, Untersuch üb. d. WIDALsche hämoklastische Krise — Med. Klin. Nr. 14, S. 440 1922.

ERRERA, Dielektrizitätskonstante koll. Lsgn. — Koll. Ztschr. Bd. 32, S. 59 1922

ETIENNE, Modification des courbes thermiques sous l'action des métaux à l'état coll. électr — Revue méd. de l'Est 1. 9. 1907

ETIENNE, G, Note sur l'action de l'arg. coll. électr sur l'infect. streptoc. expériment. — Compt. rend. de la Soc. de Biol. 1907.

EVERS, Argent. Koll u. Silberkoll. im neuen Arzeneibuch. — Ber d. Dtsch. Pharmaz. Ges Bd. 31.

EYTH, Über Zufälle b. d intrav. Koll.-Injekt — Therap. d Gegenw. Bd. 61, S 207. 1920

FALTA, W. u. RICHTER-QUITTNER, M., Über die sogenannte oligodynam. Wirk. v. Schwermetall. u. Schwermetallsalzen. — Bioch Ztschr. Bd. 115, S 39. 1921

FARADAY, Experimental relations of gold and other metals to light. — Phil. Trans S. 145. 1857.
Phil. Mag. Bd. 14, S. 407 u. 512. 1856

FEDELI — Arch. di Farmac Sperim. Bd. 22. 1916.

FEHDE, Erfahrung. üb. Kollarg. auf Grund 15 jähr. Anwendg. — Med. Klin S. 48 1912.

FOÀ, C. u. AGGAZOTTI, A., Über d physiol. Wirkg. d koll Metalle. — Giornale della R. Accad. di Med. di Torino Bd. 13. 1907.
Arch. Ital. de Biol T. 49, S. 300. 1908
Bioch. Ztschr. Bd. 19 1909.

FOÀ, C. u. AGGAZOTTI, A., Über d. bakterizide u. antitoxische Wirkg. d. koll. Silbers. — Giornale della R. Accad. di Med. di Torino Bd. 18. 1907.

FORTESCUE-BRINKDALE, Kollargol. — Orig. Bristol med. chir Journ. 1903.
Ref. Zentralbl f. Chir. 1904

FREUNDLICH u. LOENING, Verhalten d. CAREY LEAschen Silbersols gegen Elektrolyte u. hydrophile Kolloide. — Koll. Ztschr. Beihefte 16, S. 1. 1922.

FREUNDLICH u MOOR, Über d. Einwirkg v. Silbersol auf Arsentrisulfidsol — Koll. Ztschr Bd 36, S. 17

FRIEDENTHAL, Absolute u. relative Desinfektionskraft v Elementen u. chem. Verbindungen. — Bioch Ztschr. Bd. 94, S 47 1919

FRIEDENTHAL, Über koll Silberlösungen u. ihre Anwend in d. Heilkunde — Therap d. Gegenw. Bd 59, S 231 1918.

FRIEDMANN, Über intravenöse Dauerinfusion. — Münch. Med Wschr S. 19 1913.

FÜRTH, R., Farbe u BROWNsche Bewegung — Physik Ztschr Bd 22, S 80 1921.

FÜRTH, R, Eine neue Methode zur Herstellung v Metallsolen (Zerstäub.) — Koll Ztschr Bd. 34, S 224 1924

GALEOTTI, G, Über d. Wirkg koll u elektrolyt. dissoz. Metall-Lsgn auf d Zellen. — Biol Zentralbl Bd 21, S 321 1913.

GALEOTTI, G., Le soluzioni collo.di dei metalli e i loro rapporti con certi fenomini biolog — La Sperimentale Bd. 54, S 588 1902

GALEOTTI, G, Alterazioni istolog. prov. dei soluzioni metall. colloide o electrolitticam dissoc — Lo Sperimentale Arch de Biol norm. e patol T. 56 1902.

GAETHGENS, Über d Wirkg d Ag auf d. Atmung u d Kreislauf — Giessen Academica. 1885—1892

GALLAGHER, Allotropic silver and its colors — Journ. of physical. Chemistry Bd 10, S 701 1906

GANGULY u DHAR, Kolloidflockung durch Sonnenlicht. — Koll. Ztschr. Bd 31, S. 16

GANS, R., Über d. Form ultramikroskop. Silberteilchen. — Annal de Phys Bd. 47, S. 270. 1915

GARARD, I u DUCKERS, G, Herstellung u Eigenschaften einiger Silbersole m. Schutzkolloid — Journ. Amer. Chem. Soc. Bd. 47, S 692 1925. Ref. Chem Zentralblatt Bd 96, S. 526

GATÉ u. PAPACOSTAS, Wirkg. d. Formols auf andere koll Lsgn. als menschl Sera. — Compt. rend. de la Soc de Biol. Bd 85, S 1029. 1921

v. GAZA, Chemie u Kolloidchemie d. Wundheilungsvorgänge — Verhandl. d Dtsch. Ges f Chir. 1924.

GEHM, KARL, Kollargol u. Hyperleukozytose — Inaug.-Dissert. München 1913

GENNERICH, Anwendg. v. Kollarg u. Elektrargol bei d. Folgezuständen d. Trippers — Berl. Klin. Wschr. Bd. 48, S. 473 1911

GENNERICH, Kriegserfahrungen in d. Luesbehandl. — Berl. Klin. Wschr. Nr. 34, S. 803. 1919.

GERASIMOW, Herstellung v. Kollargol. — Journ. d. russ. phys. chem. Ges. Bd. 48. 1916, u. Trans. scient. chem. pharmac. Inst. Moskau. Bd. 16, S. 69. 1926.

GERLACH, Experiment. Nachweis d. magnet. Momentes d. Ag.-Atoms. — Ztschr. f. Physik Bd. 8, S. 110. 1921.

GIESY, P. M., Verbindungen m. organ. proteinem u. koll. Silber. — Journ. Amer. Pharm. Ass. Bd. 14, S. 8, 1925.
Brooklyn. (Squibb and sons.)

GILS u. SALMON, CY. SEB., Eigenschaften einig. Silberorganosole. — Journ. Chem. Soc. London Bd. 123, S. 1597. 1923.

GOMPEL u. HENRI, Action physiolog. de l'argent colloidale. — Compt. rend. de la Soc. de Biol. Bd. 61. 1906.

GOMPEL u. HENRI, Passage de l'argent coll. dans la bile, l'urine etc. — Compt. rend. de la Soc. de Biol. Bd. 61, S. 488. 1906.

GOMPEL u. HENRI, Recherches de l'argent coll. dans le sang et dans des tissus après l'inject. de largent colloid. électr. — Compt. rend. de la Soc. de Biol. Bd. 61, S. 388. 10. 11. 1906.

GROS, Über d. Vorgang d. bakteriz. Wirkg. d. Silberpräpar. in kochsalzhalt. Medien. — Münch. Med. Wschr. Nr. 50, S. 2659. 1911.
Münch. Med. Wschr. Nr. 8, S. 405. 1912.

GROS u. O'CONNOR, Einige Beobacht. b. koll. Metall. m. Rücks. auf ihre physikal. chem. Eigenschaft. u. deren pharmaz. Wirkg. — Arch. f. experim. Pharm. Bd. 64. 1911.

GRUMME, Proteïnkörp. u. koll. Silber. — Zentralbl. f. Gyn. Nr. 22. 1923.
Münch. Med. Wschr. Nr. 25. 1921.

GUTBIER, Kolloides Silber. — Koll. Ztschr. Bd. 30, S. 313.
Koll. Ztschr. Bd. 4, S. 308.

GUTBIER u. HOFMEIER, Zur Kenntnis d. koll. Silbers. — Ztschr. f. anorg. Chem. Bd. 45, S. 77. 1905.

GUTBIER, HUBER u. KUPPINGER, Bestimmen v. Ag.-Ionen neben koll. Silber. — Ber. d. Chem. Ges. F. 55, Bd. 1, S. 748. 1922.

GUTBIER u. MAYER, Über einen einfachen Dialysator. — Ztschr. f. anorg. Chem. Bd. 121, S. 215. 1922.

GUTBIER (u. SCHÜLER), Studien über Schutzkolloide. — Koll. Ztschr. Bd. 18, S. 1, 57, 65, 141, 201, 263.
„ „ Bd. 19, S. 22, 83, 90, 177, 230, 235, 280, 287, 291, 298.

GUTBIER (u. SCHÜLER), Studien über Schutzkolloide.	Koll. Ztschr Bd. 20, S. 83, 123, 186, 194.
	„ „ Bd. 28, S. 167.
	„ „ Bd 29, S 19, 25.
	„ „ Bd. 30, S 20, 31, 306.
	„ „ Bd. 31, S. 33, 346.
	„ „ Bd. 32, S. 331, 255.
	„ „ Bd. 33, S. 35, 37, 92
	„ „ Bd. 34, S. 336.
GUYE u GERMANN, Fehlerquellen, die Atomgewichtsbestimmungen beeinflussen.	Journ. de Chim. phys Bd. 14. 1916.
HALDERMANN.	Journ of the Soc. of Chem. Bd 35, S. 1019. 1916.
HAMBURGER, Katalytische Wirkg d koll. Silbers im Blut.	Arch. internat. de Physiol Bd. 1, S 145. 1904.
HAMBURGER, Ultramikroskop Untersuch. sehr dünner durch Verdampf. i. Hochvakuum erhaltener Metall- u. Salzniederschläge	Koll Ztschr. Bd 23, S 177. 1918
HAMM, A., Asepsis u. Antisepsis bei frischer Wundinfektion	Beitr. z klin Chir. Bd 100, S 12 1916.
HARNACK, Über Kollargol u Argent. koll.	Dtsch. Med. Wschr. 1912.
HARTWIG, Über d. Behandl. d. puerper Sepsis.	Dtsch. Med. Wschr. Nr. 51, S 1422. 1920.
HEINZ, ROBERT, Moderne Pharmakotherapie. Arzeneimittel m. indirekt. Wirkg.	Jahreskurse f. ärztl Fortbildg. H. 8, S. 1. 1919.
HEINZ, ROBERT, Einwirkungen auf d Blutbildungsgewebe, Erythroblasten-, Leukoblasten- und Lymphoblastengewebe	Dtsch. Med. Wschr. Nr. 27, S. 928. 1922.
HENRI, V. u MAYER, A., L'état actuel de nos connaissances sur les colloides	Revue générale des Sciences S 1015. 1904.
HENRI, V. u. CERNOVADEANU, P., Action de l'argent coll. sur le bacille phycyanique et quelques microbes pathogènes.	Compt. rend. de la Soc. de Biol. Bd 61, Nr 26, S. 122 1906.
HENRI, V., Mesure du pouvoir catalytique des métaux colloidaux.	Compt rend. de la Soc de Biol Bd. 50, Nr. 22, S. 1040.
HERZBERG, Die Beteilig. d. Sauerstoff f. d. oligodynam Metallwirkg.	Zentralbl. f. bakt Parasitenkunde u. Infekt.-Krankh. I Abt. Originale — Bd. 90, H. 2 S. 113. 1923.

HERZOG, F. u. ROSCHER, A., Zur Klinik u. Pathogenese d. kollarg. Intoxik. b. Menschen. — Virchows Arch. f. pathol. Anatomie u Physiol Bd 236, S 361 1922.

HESS, LEO u. REITLER, RUDOLF, Über innere Antisepsis. — Wien Klin. Wschr Nr 3, S 49. 1922.

HETTERSDORF, Über Gefäß-Schädig. f. intraven Injekt. — Dermatol. Wschr Bd 68, Nr 20, S. 305. 1919

HEUBNER, Wirken d. Metalle als Ionen? — Klin Wschr. Nr. 14, S. 628 1926.

HIEGE, K., Wirkg. v. Fremdkörpern. — Inaug.-Dissert. Göttingen 1914.

HOFFMANN, C. A., Experim. Untersuch. über d. Wirkg d. Kollarg. auf Leukozyten u. Opsonine — Berl klin Wschr. Nr. 7, S. 297. 1909

HOYT. — Bot. Gaz Bd. 58 1915.

HYMANNS, Kollargolklysmen b. span. Grippe. — Tijdschrift voor Genesk Bd 62 26/12 1916.

INTOSH, Inorganic ferments. — The Journ. of physic. chemistry. I 6.

ISCOVESCO, Importance biol. des métaux coll. — Presse médicale 10 2. u. 5. 3. 1906.

ISCOVESCO, Propriétés thérap des métaux coll. électr à petits grains. — Presse médicale 8. 5. 1907.

ISCOVESCO, Des métaux coll. isoton. stabilisés à petits grains dans les maladies infect. — Presse médicale 1907

ISCOVESCO, Action du serum sanguin sur les métaux coll suivant qu'ils sont stabilisés ou non — Compt. rend. de la Soc de Biol. Bd 63, S 87. 1907.

ISCOVESCO, Quelques considérations préliminaires sur l'emploi thérap. des métaux coll électr. à petits grains. — Compt. rend de la Soc. de Biol. S. 493. 1907.

IZAR, G., Über d. therap. Wirksamk. einiger anorgan. Hydrosole. — Ztschr. f. klin. Med. Bd. 68.

IZAR, G., Wirkg. d. Silbersalze auf d. Autolyse d. Leber — Bioch. Ztschr. 20. S. 249. 1909.

IZAR, G., Über Metallhydrosole u ihre biol. Wirkung. — Therap. d. Gegenw. Märzheft. S. 146. 1909.

JACOBSOHN, Experiment. Untersuch. über antigonorrh. Silberpräparate. — Klin. Wschr. Bd 3, S. 1760. 1924. Ref. Koll. Ztschr. Bd. 36, S. 188. 1924.

JELKE, Die intraperitoneale Anwendg. v. Kollarg. b. diffuser eitriger Peritonitis. — Med Klin. Bd. 9. 1913.

JOEL, Das koll. Gold in Biol. u. Medizin. — „Kolloidforschung in Einzeldarstellungn. Bd. 2". Akad. Verlagsanst. Leipzig 1925.

JOUSSET, Etude expérimentale du collargol.	Société de Biol Bd 56, S. 943. 11 7. 1903 Compt rend. de l'acad des sciences S. 652 1904.
JUSTI, Über Ruhr u ihre Behandlung	Münch. Med. Wschr 1913/14
KAEMMERER u SCHAETZ, Der Einfluß chemotherap Silberpräpar auf d. physiol Bakteriz d menschl Gesamtblutes in vitr	Munch Ztschr. f. Hyg u Infektionskrankh Bd 96, H 3, S. 298 1922.
KAMNITZER, Zur Behandl d Schnupfens m Kollarg	Therap. d Gegenw. 1922
KAUSCH, Über Kollargol b Sepsis u b Karzinom.	Med Klinik Bd. 9, S 602 1913 Dtsch Med Wschr Nr 35 1912.
KIMURA, Methode of desintegration of metals into colloid state.	Memoirs of the coll. of science and engin Kyoto. Bd. 3/4, S 211 1913.
KIMURA, Ultramicroscopic investig. of cataphor of coll solutions	Memoirs of the coll. of science and engin. Kyoto. Bd 3/4, S. 201. 1913.
KIMURA, On the corrosion of metals covered with a thin layer of water or alcohol and subjected to the action of ultra-viol rays	Memoirs of the coll. of science and engin Kyoto. Bd 5, S. 253 1913.
KINO, Über Argyric universalis	Frankf. Ztschr. f Pathol. Bd. 3, S 398.
KIONKA, Die Bedeutung d Kolloide f Arzeneiwirkg	Dtsch. Med Wschr Nr 41, S. 1371. 1922.
KIRCH, Kollarg-Therap b ham. Ikterus	Dtsch Med. Wschr. 1920
KIRCH, Über kombin Kollarg-Pepton-Therapie.	Wien. klin Wschr. Nr 39, S 476. 1921
KISA, Das Glas im Altertum.	Hiersemann. Leipzig 1908
KIYONO, Zur Frage d. histozytären Blutzellen.	Folia haematol. Bd 18, Teil 1, Archiv 1914
KLEEMANN	Physic. Rev. Bd 22, S. 134 1913
KLIMMER, Einige Mitteil. üb. koll. Silber	Ztschr f. Tiermed. Bd. 4, H 4 1900 Berl tierärztl. Wschr. Nr 13, S. 205. 1901.
KLOSTER, Technik d. antik. Glases.	Sprechsaal Bd 54, S. 507. 1921.
KLOTZ, K u R., Über Abortivbehandl d. Pneumonie	Münch. Med Wschr Nr 24, S 856 1916
KÖNIG, F, Über koll. Silber	Apothekerzeitg S 242 1913
KOHLSCHÜTTER, V., Redukt v Silberoxyd d. Wasserstoff u. „koll. Silber"	Ztschr f Elektrochem Bd 14, S 49. 1908
KOHLSCHÜTTER u STECK, Üb. Kristallbildg. in koll. Metallen	Ztschr f. Elektrochem Bd. 28, S. 554.
KOHLSCHÜTTER, Die Formen d Silbers	Koll. Ztschr. Bd 12, S. 289 1913.

KOHLSCHÜTTER, Über Bildungsformen d. Silbers. — Koll Ztschr. Bd 11, S. 242 1913

KOHLSCHÜTTER, Über feine Metallzerteilungen — Koll. Ztschr. Bd 11, S 300. 1913

KOHLSCHÜTTER, Über das schwarze Silber. — Koll. Ztschr. Bd. 12, S. 160 1913

KOLLE, SCHLOSSBERGER u. LEUPOLD, Untersuch. an Tieren über d. Verhinderung d akut tödl Wirkg. d. Salvarsanpräpar. — Med. Klin Bd 16, S. 355. 1920.

KOLLE, Experim. Studien z EHRLICHS Salvarsantherapie — Weitere Mitteil üb. S. — Dtsch. Med Wschr Bd 43/44 1918. Dtsch Med. Wschr. S 33 1920

KOLLE u RITZ, Experiment. Untersuch üb d Wirkg d. Silbers u. s Verbindgn. auf d Kaninch.-Syphilis. — Dtsch Med Wschr. S 481 1919

KOLLE u SCHLOSSBERGER, Chemotherap Versuche b. Tuberkulose. — Vortr. auf d Freien Vereinig. f Mikrobiol am 8—10 6. 1922 in Würzburg.

KOLLER, H, Zur Behandl d. Grippe m. Elektrargol. — Corr.-Blatt f. Schweiz Ärzte Nr. 43 1919

KOLLER, H., Beitr. z. Behandl. d. weibl Gonorrhoe m. koll. Silber. — Schweiz Med. Wschr Nr. 21 1920.

KOLLER, H, Beitr z. fokalen Injekt. Behandl. m Elektrargol — Schweiz Med Wschr Nr 44 1920

KOLLER-AEBY, Zur Behandl d. weibl Gonorhoe m. intrav Kollargolinjekt — Dtsch. Med Wschr S 978 1922

KOLLER-AEBY, Argyrie u Kollargol — Schweiz. Med. Wschr. Nr. 40 1922

KOLLER-AEBY, Zur Therapie m. koll. Silber. — Mitteil aus d Grenzgeb d. Mediz u. Chir. Bd. 38, H 1. S. 16 1924.

KOLTHOF, M., Der Zustand d. Silbers in Protargol u Kollargol — Pharm. Weekblad Bd. 61, S 1280. 1924

KOPACZEWSKY, W, Die Einwirkg. d Verdünn. auf d. Kolloide. — Compt. rend de l'Académ. des Scéances Bd. 179, S 628. 1924.

KOTTMANN, Über intrav. Therapie. — Schweiz. Rundsch. f Med Bd. 132 1912/13.

KRÄMEKE, Über d. Ag.-Reaktion v. LANGE u. HAUER. — Dtsch. Med Wschr. Bd 50, S. 1077. 1924

KRAFFT, KARL, Kollargol oder Argentum colloidale? — Pharmak. Zentralhalle Bd. 67, S. 69. 1925.

KRAMAR, EUG u. TOMOCZIK, Jos, Zur Frage d. therap. koll. Metallwirkg. — Dtsch. Med. Wschr Nr 42, S 1328 1923.

KRONDÖRFER, Bestimmen d Ag.-Gehalt. b Kollargol. — Apothekerzeitg Bd. 29, S 901. 1914

KUNZEL	Geneeskund Tijdschrift voor België 4 Jahrg., Nr. 4. 1913.
KUNZ-KRAUSE u LANGE, Chem. Beitr. z Silbertherapie.	Therap Monatsh. Bd 14, S 423 u 539. 1900
KUTSCHEROW, Zur Frage üb. d. Natur d. elektr. Koll-Synthese.	Ztschr f Chem. u Industr. d. Koll. Bd. 11, S. 165.
LAIRE, R. DE, Variations de la formule hémat. sous l'action des ferments métall	Thèse de Paris 1906
LANDECKER, Fulmarg. b d Behandl. d. croupös Pneumon	Med Klin. 1917
LANGE, OTTO, Kolloide Metalle	Munch. Med Wschr Nr 19, S. 776 1925
LANGE, Über eine Methode z Nachwe s minimal. Mengen v Ag in organ. Geweben.	Therap. Monatschr. Nr. 8. 1900.
LANGER, Die Desinfekt-Wirkg v. Farbstoffmetallkombinationen	Ztschr f. experim Med. S. 45. 1922.
LAUBENHEIMER, Über d. Einwirkg. v Metallen u Metallsalz. auf Bakter. u. Bakteriengifte.	Ztschr f. Hyg u. Infekt.-Krankh Bd 92, H 1, S. 78. 1921.
LAUBENHEIMER, Über d. oligodynam. Wirkg. d Metalle u. ihre prakt Verwendg.	Munch Med Wschr Nr. 30, S. 961. 1921.
LAUFER, Behandl. d. Pneumonie	Munch Med. Wschr Nr. 6, S 161. 1916
LEHMANN u TAMMANN, Transplantat. u. Vitalspeicherung.	Bruns Beitr. z. klin. Chir. Bd. 135, H. 2. 1926
LEHMANN, Bestimmen d Ag-Geh. v Arg. coll	Arch. d Pharm Bd. 252, S. 9. 1914.
LENARD u. WOLF, Wirkg. ultraviol. Strahlen auf Metalle.	Wiedemanns Ann. Bd. 37, S. 443. 1889
LEPEHNE, Neuere Anschauung. üb d. Entstehung einig. Ikterusformen.	Münch Med Wschr. Nr 23, S. 619. 1919.
LENK, Die Herstellg. d. Silberspiegel n. LIEBIG	Ztschr. f. anorg Chem Bd. 28 1915
LENZMANN, Über kombin. Behandl. d Lues m. Silbersalvarsan-Natrium u. koll. Ag.	Dtsch. Med. Wschr. 1920
LESCHKE u. BERLINER, Über d. bakterientötende Wirkg v. Silberpräpar.	Berl. klin. Wschr Nr 30, S. 706. 1920.
LIBBACH, R., Über d Einwirkg. v. intraven. Aurocollarg-Injekt auf d. koll. Blutstruktur.	Inaug-Dissert Frankfurt a M. 1926.
LIEBERMEISTER, G., Die Behandl. d. Meningitis u verwandter Zustände.	Klin. Wschr. Nr. 2, S. 73. 1925. Klin. Wschr. Nr 23, S. 1138. 1925

LIESEGANG, Verteilungsformen d. metall. Silbers. — Koll. Ztschr. Bd. 17, S. 141.

LIESEGANG, Untersuch z Polychromie d. Silbers — Ztschr f. wissensch. Photogr. Bd. 14, S 343 1915.

LIESEGANG u. RIEDER, Versuche m. einer Keimmethode z Nachweis v Silber in Gewebsschnitten. — Ztschr f. wissensch. Mikrosk Bd. 38, S. 334. 1922

LINDIG, Das Kasein als Hilfsmittel. — Münch. Med. Wschr Nr 33, S. 921. 1919

LITZNER, Exitus nach intraven Kollarg -Injekt — Münch. Med Wschr. Nr 6, S. 229. 1925.

LOCHTE, Argyrie nach 12 Silbersalvarsaninjekt — Therap Halbmonatsh. H 12. 1920

LOEBL, Über rektale Applikat. v. Kollargol — Wien. klin. Wschr. Bd. 16, Nr 44 1903.

LÖHR, Die Blutkörperchen-Senkungsprobe als diagnost. Hilfsmittel b chir. Erkrankungen. — Berl klin. Wschr. Nr 39, S. 1168 1921.

LÖHR, Die Beeinfluss. d. Blutkörperchen-Senkungsgeschwindigkeit durch Reizstoffe. — Klin. Wschr Nr. 10, S 483. 1922

LOEW, Über silberrezudierende Organe. — Arch. f. ges. Physiol. Bd 34.

LOEW, Zur Chemie d. Argyrie — Arch f. ges Physiol. Bd 34, S. 602.

LONG, Eigenschaft. d auf elektr. Wege hergestellt. Silberkolloid. — Koll. Ztschr Bd. 14, S. 136.

LORENZINI, La diffusione dell' argento nell' organismo dopo l'introduzione endovenosa et endoperitoneale di collargolo. — Arch. di Farmacol et Therapeut. Vol. 13 1907

LOTTERMOSER, Koll. Ag und Hg in chem. Beziehung. — Therap Monatsch. Bd. 13, S 159. 1899

LOTTERMOSER, Über anorg. Kolloide. — Stuttgart. 1901.

LOTTERMOSER, Über einige Adsorptionsverbindungen d. koll. Silbers u. ander anorgan. Kolloide m. organ. Kolloiden. — Journ. f. pr. Chemie Bd. 179, N. F. 71, S. 296. 1905.

LOTTERMOSER, Die Wirkg. einig. Elektrolyte auf koll. Silberlsgn. u. d. Prozeß d. Koagulation. — Ztschr f. physik. Chem. Bd 62. 1908.

LOTTERMOSER u. v. MEYER, Über kolloid. Silber. — Journ. f. prakt. Chemie N. F. 56 1897

LOYSEL, Essay sur l'art de la verrerie. — Frankfurt a. M. 1802

LUMIÈRE, A., LUMIÈRE, L. u. CHEVROTTIER, Action des oxydases artific. sur la tox.ne tétanique. — Compt. rend. de l'Acad. des Sciences S. 652. 1904.

LÜTKE, Leitfähigkeit v Silberspiegeln. — Ann Phys. 50. 1893
LUX, Zur Behandl. d Gonorrhoe m. Kollargol — Münch Med. Wschr S 592. 1919.
LUZZATO, Über d Verhalten v Kollargol u. einig. kolloid Silbersalzen im Tierkörper — Arch. di Farmacol. Bd. 14 Ref. Bioch Zentralbl Nr 1. 1909

MAHNERT, Humoralpathol. Studien z. d Einwirkg koll Ag (Dispargen) u. PREGLscher Lsgn bei puerperalsept. Prozessen — Arch f Gyn Bd. 116, S 98. 1923
MAJEWSKI, Kollarg als Heilmittel d. akut sept Peritonitis — Przeglad lekarski Nr 13. 1905 Ref. Zentralbl f Gyn. Nr 40 1905.
MALARSKI, Über d Einfluß d Filtrierens auf Hydrosole — Koll Ztschr Bd 23, S. 113 1918
MATHES u. KNEBLER, Zusatzmittel b. d. elektrolyt. Fallung v. Silber aus $AgNO_3$-Lsgn — Chem Zeitg. 40 1916
MATZUNAGA, Experiment. Untersuch. üb. d bakteriz Wirkg v. Metallen in vivo — Zentralbl f. Bakteriol. Bd. 82, H. 3/4, S 311 1918.
MAYER u STODEL, Examens histolog. des reins après inject dans le sang des métaux colloid — Compt. rend de la Soc de Biol. Bd 58. 1905
MAYER u STODEL, Les globules blancs et l'argent colloidal — Compt rend de la Soc de Biol. 1905.
MENZI, Behandl weibl Gonorrhoe m Kollarg. intrav — Med. Klin Nr. 36, S 1 1918, auch erweitert Sonderabdruck
MESSERSCHMIDT, Desinfektionsvermögen d. Metalle. — Ztschr. f Hygiene u Infekt. Bd 82. 1916.
MEYER, HANS, Zur Theorie d. Kolloidtherapie — Wien. Med Wschr Bd. 74
v MEYER, E, Die Kollarg.-Behandl i d Hand d prakt. Arztes — Allgem Med. Zentralztg. Nr 26. 1912.
MEYER-BISCH, Untersuch üb. d Wasserhaushalt III — Ztschr f. d gesamt exper Med. Bd 25, S 295 u 307 1921
MEYER-BISCH, Über d Einfluß kleinster Mengen kristalloider Subst. auf d Zustand d Gewebe u. ihre Bedeut f. d Prüfung d. Wasserhaushaltes — Chem Zentralbl Bd 1, Nr 7, S. 428 1922.
MOEWES, Die Behandl d. akut. Gelenkrheumatism. m. elektrokolloid Silberpräpar — Therap. d. Gegenw. Bd. 58 1917.
MONTON, Les diastases inorganiques — Ann. de l'institut Pasteur Bd 14.

MORAWITZ u SCHITTENHELM, Über d neue Influenzaepidemie — Med. Klinik Nr. 2, 5, 6 1922

MÜLLER, ADOLF, Die innere Therapie d Pflanzen — Ztschr. f. angew Entomologie Bd. 12, Beiheft 8.

MÜLLER, EMIL, Zur Behandl. d Blasenpapillome — Münch. Med. Wschr Nr 26, S. 717 1919

MÜLLER, FRANZ, Das Wesen d. adstringierenden Wirkg. — Dtsch. Med Wschr. Nr 33, S 1097 1922.

MUKHERJEE, I N., Ursprung d Ladung eines koll. Teilch. u. deren Neutralisat. d Elektrolyte — Trans Faraday Soc. Bd. 18, S. 103 1921

MUTHMANN, Zur Frage d. Silberoxydulverbindungen — Ber. d. chem Ges Bd 20. 1887.

MYERS, Argyrie u. deren Beziehung z. Silbertherap — Amer. Journ of Syphilis Bd 7, S. 125. 1923.

NAST, Intraven. koll Silbertherapie b. Gonorrhoe — Dermatol Wschr Bd 68, S. 65.

NEERGAARD, Üb d. Gehalt einig. Silberpräpar an kolloid., echt gelöst. u. ionisiert Ag. — Klin. Wschr Bd. 2, S. 1699. 1923.

NEERGAARD, Über d. Brauchbark. d. Metalltherapie b Infekt.-Krankh — Dtsch Med Wschr. Nr 26, S 1509. 1926

NETTER, Application des métaux coll. au traitement des maladies infect. interprétation de leurs actions — Acad de Méd Bd 18, S 12. 1906.

NEWBURY, On the so-called silver sub-chloride. — Chem. News Bd. 54, S 57. 1886; Amer. Chem. Journ Bd. 8, S. 196

NICULESCU, Über d. Verhalt. e auf elektr. Wege hergest. Kolloidsilbers (Fulmargin) im Körper, verglichen m. chem. hergestellt Kolloidsilber (Collargol). — Therap. d Gegenw. H. 7, S. 297. 1912

NILS PIKLBLAD, Zur Kenntnis d Lichtabsorption in Ag.-Hydrosolen — Koll. Ztschr. Bd. 9, S. 156

NISSEN, Zur Frage d. Wirkg. v. Schutzkoll b koll Metall-Lsgn. Zugleich ein Beitr z. Pathol. d. reticuloendothel Systems. — Ztschr f. d ges. exper. Med Bd 28, H. 1/4, S. 193. 1922

NISSEN, Der Einfluß kolloid. gelöst. Metalle auf blutbereitende Organe m. bes. Berücksicht d. reticuloendothel. Systems. — Klin Wschr. Nr. 40, S. 1986. 1922.

NORDENSON, Über spontane Kolloidbildg. v. Metallen in Kontakt m. einem Dispersionsmittel. — Koll. chem Beihefte Bd 7, S 91. 1915.

NORDENSON, Über d. Kolloidbildg. v. Metallen b. ihrer Bestrahlung m. Licht, Röntgen- u. Radiumstrahlen in Kontakt m. einem Dispersionsmittel — Koll. chem. Beihefte Bd. 7, S. 110. 1915

NORDENSON, Über d. elektr. Leitfähigk. koll. Metalle. — Koll. Ztschr. Bd. 16, S. 68.

NOTTHAFT, Koll. Silber als Heilmittel b. Syphilis. — Dermatol. Wschr. Bd. 68, Nr. 25, S. 385 1919.

NOTTHAFT, Erfahrungen mit Silbersalvarsan. — Dtsch. Med. Wschr. Nr. 13, S. 341. 1919

OBERBECK, Über d. Verhalt. d. allotrop. Silbers gegen d. elektr. Strom — Ann. Phys. 283, Bd. 46, S. 265 1892. Ann. Phys. Bd. 47, S. 353

ODÉN, SVEN, Stabilität u. Dispersitätsgrad — Koll. Ztschr. Bd. 10, S. 119 1912.

ODÉN, SVEN, Fraktionierte Koagulation — Ztschr. f. physik. Chem. Bd. 78, S. 682. 1912.

OELZE, Über d. physik. chem. Grundlagen d. Therap. d. Gonorrhoe. I Die Wirkg. koll. Metalle auf Gonokokkenkultur. — Ztschr. f. exper. Pathol. u. Therap. Bd. 18, H. 3, S. 309 1916. Inaug.-Dissert. Breslau 1917. Ref. Dermat. Wschr. Nr. 2, S. 43 1921.

OIDTMANN, Die Glasmalerei. — Bachem. Köln a. Rh. 1893

PAAL, Zur Kenntnis des kolloiden Silbers. — Vortr. z. Hundertjahrf. d. dtsch. Naturf. u. Ärzte in Leipz. v. 17.—24. 9. 1922. Berichte d. dtsch. Chem. Ges. Bd. 35, S. 2224 1902. Ztschr. f. angew. Chem. Bd. 35, S. 601 1922.

PADARI, C., Sur l'action antimicrob. et antitoxique de l'argent coll. électr. — Arch. ital. de biol. Torino S. 295 1911.

PAKUSCHER, Über reaktionslose intraven. Injekt. v. Fulmargin b. Komplik. d. Gonorrhoe. — Berl. klin. Wschr. Nr. 20. 1917. Dermat. Zentralbl. Nr. 21. 1917.

PALITSCH, Sur un état allotropique de l'argent. — Bull. de Belge S. 395 1911

PAPPADÀ, Kolloides Silber. — Koll. Ztschr. Bd. 9, S. 265. 1911

PAPPADÀ, Die Kolloide — van Bemmelen Gedenkboek S. 288. 1910.

PAPPADÀ, Argento colloidale — Gazetta chim. ital. Bd. 42 I, S. 263. 1912

PARISOT u. LECAPLAIN, Traitem. des bronchopneumon. etc. par des métaux colloidaux. — Bull. de l'Acad. de Méd. Bd. 83, Nr. 1, S. 34 1919. Ref. Zentralbl. f. inn. Med. Nr. 14, S. 256. 1920.

PATEIN u. ROLLIN — Journ. de Pharm. et de Chim. S. 481. 1909

PAUL, TH., Zur Chemie der Silbertherapie. — Ztschr. f. Elektrochem. Bd. 18, Nr. 13, S. 521 1912
Münch Med Wschr. Bd. 59, S 1346 1912

PAULI, W., Kolloidchemie und Medizin. — Ärztl. Praxis. 1927

PAULI, W. u ERLACH, A., Zur Analyse u Konstitut d. Silbersole. — Koll Ztschr Bd. 34, S 213. 1924

PAULI, W. u FRIED, E., Zur Analyse u Konstitut. d. Silbersole — Koll Ztschr. Bd 36, S. 138 1925

PAULI u. NEURBITER, Beitr. z. allgem Koll.-Chemie z. Analyse u Konstitut. d. koll. Silbers. — Koll. Ztschr. Bd 33, S. 67 1923. Koll Ztschr. Bd. 36, S. 146. 1925

PAULI u. PERLACH, Stabilität u. Konstitut. d BREDIG-Silbersole — Koll Ztschr. Bd. 39, S. 195. 1926.

PAWLOW, Kolloidbildg. b d. Elektrolyse verdünnt. Lsgn. — Koll. Ztschr. Bd 34, S. 100. 1924.

PAZAUREK, Gläser i d Empire- u. Biedermeierzeit. — Klinkhardt u. Biermann. 1924

PETROFF, I., Zur Frage d. Speicherg. d. koll. Ag. im reticuloendothel. System — Ztschr f. d. ges. exper. Med. Bd 42, S 242. 1924.

PETROFF, I, Intraven. Injekt. bei blockiert. reticuloendothel. System. — Klin. Wschr. Nr 36 1924.

v D PFORDTEN, Bildg. roter Silberlsgn. d. Reduktion — Ber d. Dtsch. Chem Ges 1885.

PHILIPPSON, Über d. Fällung d koll. Silbers durch Metallplatten. — Koll. Ztschr. Bd. 11, S. 49.

PICCARD u. THOMAS, Métaux catalytiques. — Acta Helv. Chim. Bd. 6, S. 1044. 1923.

PIERONI, Neue Methode z. Herstell. koll. Lsgn — Gazetta chim. ital. Bd. 43 I, S. 197. 1913.

PINCUSSOHN, L., Beeinfluss. v. Fermenten d. Kolloide. II. Wirkg v. anorg. Koll. auf Trypsin. — Bioch. Ztschr. Bd. 8, S. 387 1906. Bioch. Ztschr. Bd. 40, H. 3/4, S. 307. 1912.

PITINI, Influence des métaux coll. sur le capacite oxydante de l'organisme animal. — Arch. ital. de biol. Torino. 1911.

PLEHN, Intraven. Behandl. m. koll. Silberlsgn. — Therap d. Gegenw. Bd. 62, S. 243. 1921.

PLEHN, Aussprache z. Vortr. v. A. BIER über Heilentzündg. u. Heilfieber m. besond. Berücksichtig. d. parenteral. Proteinkörpertherapie. — Berl. klin. Wschr. Nr. 11, S. 260. 1921.

PLICHER u SOLLMANN, Organische, Eiweiß- u. Koll.-Silberverbindg	Journ of labor a chim med. Bd. 8, S 301 1923 Journ of labor a chim. med. Bd 9, S 256 1924 Zweimal ref i. Ber. d. ges. Physiol Bd 30, S 810 u 900.
PORTNER, Erkrankung d Blase.	Med Klin. Nr 39, S 1499 1913.
PORTIG, Über Kollargol	Inaug-Dissert Leipzig 1909
POWIS, Übertrag d Elektriz d koll Teilchen	Transact of the Faraday Soc Bd 11, S 160 1916.
PRAETORIUS, Neue Method z Behandl v. Blasenpapill.	Med Klin Nr 24, S 639 1916
PRAETORIUS, Weiteres über Mammin u Koll. b Blasenpapill	Med. Klin. Nr 13, S 370 1917
PRAETORIUS, Zur Kollarg.-Behandl d Blasenpapill	Münch Med Wschr Nr 36, S 1096. 1920.
PRANGE, Sur un état allotrop de l'argent	Receuil des trav chim. des Pays-Bas Bd 9/10, S. 121. 1890/91.
PRETI, Beschleun Wirkg v Metallkoll. auf d Rindsleberautolyse.	Compt. rend de la Soc de Biol Bd 65, S. 224. 1908
PROPPING, Behandl d. Blasenpapillome.	Therap. Halbmonatsh. Nr 8, S 224. 1920.
PRAUSNITZ, Über d Natur d D'HÉRELLE-schen Phänomens	Klin Wschr. Nr. 33, S. 1639 u 1641. 1922
REBIÈRE, Über d. Synthese koll Micellen, besonderer Fall der Ag-Micellen.	Revue gén des Coll. 2, S 105 u. 139.
REBIÈRE, Sur le dosage des métaux dans les solutions colloidales	Compt. rend. de la Soc de Biol. Bd. 63, S 675 1907.
REBIÈRE, Action de l'argent coll. électr. non stabilisé sur l'inversion du saccharase par le sucrase de luvure	Compt. rend de la Soc de Biol. Bd 65, Séance 11. 7. 1908.
REBIÈRE, Bestimmung gering Silbermeng d Zyanimetrie	Bull de la Soc Chim. Bd 17, S. 306—309 1915
REBOUL, Verwendg v. Silberfolie i. d Chirurgie.	Zentralbl f. Chir. Bd. 31 1904
REHN, Experimente z Kapitel d. Pyelographie	Zentralbl f Chir Bd. 41. 1914.
REICHMANN, Über d therap Wert d Koll b Sepsis u. einig. ander fieberhaft. Erkrankungen	Münch Med. Wschr S 1709. 1915.
REITSTÖTTER, Darstellg koll Goldlsgn. n d. Keimverfahren	Inaug-Dissert. Göttingen 1917

Ribadeau-Dumas u Debré, Action sur le sang et les organes hématop de diverses préparat d'argent coll. et des sels d'argent	Compt. rend de la Soc. de Biol Seance: 4. 7 1907
Ribadeau-Dumas u Debré, Action sur le sang et les organes hématop du coll injecté à doses variables	Compt. rend de la Soc de Biol. Séance 17 10. 1908.
Ricci, Über d Behandl d. Go.-Endocarditis u. d. Go.-Rheumatism. mittels intrav Injekt. v. Kollargol.	Therap Monatsh S 426 1908.
Richter, Behandl. d. wolhynisch Fiebers m. Kollargol.	Therap d Gegenw S 58. 1917.
Riemer, Ein Fall von Argyrie.	Arch. f. Heilk. Bd. 16, S. 296. 1875
Ritz u. Schlossberger, Über d Wirkg. chem. Mittel auf Gasbrandbakterien.	Arbeit. aus d. Instit. f. exper. Therapie u. d. Georg Speyer-Haus z. Frankf. a. M. Verlag v. Gust. Fischer, Jena, H 7, S. 13 1919.
Robin u. Bordet, Action des métaux à l'état colloidal et des oxydases artific. sur l'évolution des maladies infectieuses.	Compt. rend. de l'Acad. des Sciences, Bd 138. 1904.
Robin et Bordet, Les ferments métall. en thérapeutique.	Revue scientifique 1905
Robin et Weil, Action des ferments métall sur la production de l'azote totale, de l'urea etc	Bull de l'Acad de Méd T 54, 9 L 1905
Robin u. Weil, Action des ferments métall. sur les éléments figures du sang.	Bull. de l'Acad de Méd 1905
Rodsewicz, Über d. Einfluß d. lösl Silbers auf d Blut.	Inaug.-Dissert Petersburg 1904
Rose, Über d. Verhalten d. Silberoxyds gegen andere Basen.	Annal de Physik. u. Chemie 1857 Annal. de Physik u Chemie Bd 14 1828
Rost, Über agonale Blutgerinnung.	Berl klin Wschr Nr 1. 1913.
Rubens u. Ladenburg, Wirkg. ultraviol. Strahlen auf Metalle.	Verh d. Dtsch Phys. Ges Bd. 9, S 749 1907.
Rubinstein, Experiment. Studien z. typisch. Kollargolreakt. d. Gesamtorganismus nach intraven. Applikation.	Inaug.-Dissert. Gießen 1920
Ruhland, Über Metallniederschl. am neg. Pol der galvan. Säule.	Schweiz Journ. f. Chem. u. Phys. Bd. 15. 1815.
Ryger-Biel, Chemotherapie der Influenza.	Schweiz. Med Wschr Nr. 32. 1920.

RYBAK, Über d. therap. Eigensch. koll. Metall-Lsgn. — Tschech. Ärzteztg Nr 48—50 1913

SAALFELD, Über d. Behandl. sept. Erkrankg. spez. d Puerper.-Fiebers m. Dispargen. — Inaug.-Dissert Kiel 1917

SABATIER, La catalyse par les métaux. — Revue génér des sciences 1905.

SAXL, Über d. Herstellg v Vaccinen, Diagnosticis u. agglutinierend. Seris m Hilfe d. keimtöt. Fernwirkg d. Metallsalze. — Med Klin Nr 46, S 1209 1917

SAXL, Über d. keimtöt Fernwirkg. v Metallen. (Oligodyn. Wirkg) — Wien klin. Wschr Nr 23, S 714 1917; Ref Münch med Wschr Nr. 28, S 913 1917; Med. Klin. Nr 28, S. 764 1917

SAXL, Über d. Verwendg d keimtot. Fernwirkg. d. Silbers f. d. Trinkwassersterilisation. — Wien klin. Wschr Nr 31, S. 965 1917

SAXL, Die oligodynam. Wirkg. d. Metalle u Metallsalze — Wien klin Wschr Nr 45, S 1426 1917

SAXL, Über d therap Verwendg einiger Metallsalzemulsionen — Med Klin, Wien, Nr 2, S 57 u. 58 1923

SAXL u. DONATH, Intraven. Injekt b blockiertem reticuloendothel. System — Wien klin Wschr Nr 26, S 635 1924; Wien klin Wschr Nr 36, S 1652 1924

SAXL u. DONATH, Wasserhaushalt u reticuloendothel System. — Klin Wschr Nr 31, S 1397 1924

SAXL u. DONATH, Klinische, experiment u. pharmakol. Studien üb. d. Abfangfunktion d. reticuloendothel. Systems. — Wien Arch f inn Med Bd 13, H 1. 1926

SEIDEL, Die Behandl sept Erkrank m Kollarg.-Klysmen — Dtsch. Med Wschr Bd 34, S 1342. 1908

SEIFFERT, Experiment Beitr. z Frage d Milzausschaltung — Klin Wschr Nr 48, S 2374 1922.

SERONO, Methoden z Darstellg v Ag-Hydrosolen — Arch Farmacol Bd 9 S 152 1910

SIEBERT, Pharm u bakter Untersuchgn üb die f. d Gonorrhoe-Behandl verwendeten Silberpräparate — Ztschr f. Hyg u Infekt.-Krankh. Bd 65, S 305. 1910

SIEDENTOPF, Über ultramikrosk Abbildungen — Verh d Dtsch Phys Ges Bd 12, S 6 1910

SIEDENTOPF u. ZSIGMONDY, Über Sichtbarmach. u Größenbestimmung ultramikrosk. Teilchen. — Ann de Physik (4) 10, S 1 1903

SIEGEL, Kollargoltherapie b Puerperalfieber. — Ztschr f Geb u Gyn Bd 62, S 491 1920

SIEGMUND, Reizkörpertherapie u. aktives mesenchymatisches Gewebe — Münch Med Wschr Nr 1, S. 5 1923.

SMITH u. GIESY, Studien üb die Ionenkonzentr v keimtöt koll Silberverbindgn — Journ amer Pharm Ass Bd 14, S 10.

SÖHNGEN, Einfluß einig koll Metalle auf mikrobiol. Vorgänge — Chem Weekblad Bd 11, S 42 1914.

SOMMER, Über d Erfolg d Behandl d. weibl. Urethralgonorrhoe m intraven Kollarg -Injekt — Münch. Med Wschr Bd 65 1918

SOMMERFELD, Zur Behandl d Go m intraven Koll -Inj — Dermatol Wschr S 511 1918

SPRINGER, Gelbfärbung d Poliersilbers auf d Rückseite — Keramische Rundsch Bd 23, S 160, 177 u 207 1915

SZEGVARI, Über d ultramikr Untersuch linearer Elemente — Ztschr f phys Chem 112, S 277 u 295

SCHACHNOW, Über d Wirkg d Kollarg b direkt Injekt. ins Nierenparenchym — Ztschr f urol Chir Bd 2 1914

SCHADE, Die elektro-katalyt Kraft d. Metalle u Bedeutg d Katalyse f d. Medizin — Med. Klin Bd 4, S 11 1908.

SCHAUM, Über Farben v Photochlorid u koll Silber — Koll Ztschr Bd. 28, S 243 1921

SCHILL, Über CREDÉ's Silbersalze sowie lösl. Silber — Therap. Monatsh. Bd. 13, S. 162 1899.

SCHILLING, Zur Kenntnis d. Baues u. d. Funktion d KUPFERschen Sternzellen. — Zentralbl. f Pathol Bd 19, H. 4. 1908.

SCHILLING, Zur Morphol., Biol u Pathol d KUPFERschen Sternzellen, bes d. menschl Leber. — Virchows Arch Bd 196, S 1. 1909.

SCHITTENHELM u. MEYER-BETZ, Zur Therapie d. sept. Erkrankungen. — Therapie d Gegenwart Bd. 55, S. 7. 1914

SCHLEE, Die Konzentrat. d. Silberions in Lsgn v koll u. komplexen Silberpräpar m. bes. Berücksicht. ihrer medizin Anwendg — Biochem. Ztschr. Bd 148, H 5/6, S 383 1924; Koll Ztschr Bd. 36, S 314

SCHLEE u THIESSENHUSEN, Physikal.-chem. Stud an mediz Silberpräp. — Ztschr. f. angew Chem Nr 43, S. 837 u. Nr. 44, S 855. 1924.

SCHLEE u. THIESSENHUSEN, Die Konzentr. d. Silberions in Lsgn. v. koll. u komplexen Silberpräpar m. bes. Berücksicht ihrer mediz. Anwendg II. — Bioch. Ztschr. Bd. 51, H. 1/2, S 27. 1924

SCHLEE u ZWEIFEL, Über d Verhalt v Silberpräpar insbes v Kollargol im Organismus — Ztschr f Hyg u Infekt-Krankh Bd 102, S 454 1924

SCHLOSSMANN, Über die therap Verwendg koll Metalle — Therap Monatsh Bd 13, S 278 1899

SCHMIDT, Über d Wirkg intraven. Kollarg-Injekt b sept Erkrankungen — Dtsch Med Wschr Nr 15/16, S 259 1903

SCHMIDT, Über Kollargolreakt. im Liqu. cerebrospin — Hundertjahrf d Ver dtsch Naturforscher Ref Klin Wschr Nr 18 1922 Leipzig 1922

SCHNABEL Über Metallwirkg auf Bakterien — Klin Wschr Nr 8, S 389 1922

SCHNEIDER, Zur Kenntnis d koll Silbers — Ber d Dtsch Chem Ges S 3370 24 2 1891
Ebenda Bd 25, S 164 1892
Ztschr f anorg Chem Bd 7 1894

SCHORN, Zur Anwendg d. Kollarg i d Augenheilk — Dtsch Med Wschr S 826 1919

SCHULEMANN, Vitalfärbung — Ztschr f angew Chem Bd 34, S 237

SCHULTZE, Ultraviol Strahlen u. Kolloidbildg — Verh d Dtsch Phys Ges Bd 14, S 246 1912

SCHULZE, H, I Schwefelarsen i wäßrig Lsg. II Arsentrisulfid i wäßrig Lsg — Journ f prakt Chem Bd 25, S 431 1882
Dasselbe Bd 27, S 320 1883

SCHWARZ, Bakterizidie u Temperatur — Dtsch Med Wschr. Nr 23, S 754 1924

STARK, Einwirkg v ultraviol Strahlen auf Metalle — Physik Ztschr Bd 9, S 894 1908

STARKENSTEIN, Symptom Therapie auf experiment. pharmakol Grundlagen. — Ther Monatsh H 5, S 189 1917

STARKENSTEIN, Proteinkörperther u. Entzündungshemmung — Münch Med Wschr Nr 8, S 205. 1919

STEINBRINK, Über d Behandl hämolyt Anämie m. Kollargol — Dtsch Med. Wschr Nr 51, S. 1553 1921

STERN u POENSGEN, Kolloidchem Untersuch am Liqu cerebr — Berl klin Wschr S 272 u 303 1920

STODEL, Les colloides en biologie — Revue scientifique 1905

STODEL, Les colloides en biol et en thérap, le mercure coll électr — Thèse Paris 1908
Ref La Presse méd Nr 3, S 22 1909

TELLER, Kollargolbehandl b Grippe — Dtsch. Med Wschr Nr 51, S 1423 1918

THALER, Behandl von Skorbut mit Elektrargol. — Münch Med Wschr Nr 34 1917
Dermatol Zentralbl 21/22 1918

THE SVEDBERG, Elektr. Zerstäub in organ Flüssigkeiten — Ber d Chem Ges 38 Jahrg. Bd. 3, S 3616
Ebenda 39 Jahrg Bd. 2, S 1705

THE SVEDBERG, Herstellung koll Lsgn	Steinkopf Verlag Dresden 1909
THE SVEDBERG, Kolloidbildg d Bestrahl v Metallen m ultraviol Licht	Beibl z d Ann d Phys Bd 34, S 1070 1910
TOBLER, Über chron. Argyrie nach intraven u peroral Kollargoldarreichung	Schweiz Med Wschr Nr 31 1922 Ref Dermatol Wschr Nr 7, S. 162 1923
TORRAOA, Ulteriori ricerche sull' azione battericida di alcuni colloidi metallici	Pathologica Bd 5, S 247 1913
TRACHENBERG, RAUSCH V, Zusammenhang zw Materialverlust d Elektrode u geförderter Elektrizitätsmenge bei oscill Entladung	Physik Ztschr 13, S 421 1912
TRAUBE-MENGARINI u SCALA, Kolloide Löslichk d Metalle in destill Wasser b Gegenwart v Luft u im Vakuum	Orig Attik Acad dei Lincei Roma. 19 II, S 505 1910 Koll Ztschr Bd 8 1910
TRAUBE-MENGARINI u SCALA, Wirkg d rein u d elektrolyt destill Wassers auf Metalle	Koll Ztschr Bd 10, S 113 1912
TREADWELL u. BLUMENTHAL, Über d Titrat. v. Silberionen u Chlorionen in Gegenw v Schutzkoll	Acta Helvetica Chimica Bd 6, S 513 1923
TREADWELL, Über d Verwendg d Radioempfängerröhre z. elektrometr. Titrationen	Acta Helvetica Chimica Bd 8, S 89 1925
TREBING, Kollargol b. Cystitis	Med Klin Bd 9, S 1736 (ref) 1913 Dtsch Med. Wschr Nr 38 1913
TSCHASCHIN, Über d ruhenden Wanderzellen	Folia haematol Bd 17, S 317 1914
UNNA, Wirkung des Höllensteins.	Dermat Wschr Bd 63 1916
UHLMANN, Erfahrungen m. Elektrargol	Correspond Blatt f Schweiz Ärzte Bd. 45 1915
UTZ, Protargol (BAYER), Kollargol (HEYDEN) u deren Ersatzprodukte	Dtsch Med Wschr Nr 36, S. 1218 1924
VON DEN VELDEN, Beitr. z parenter Proteinkörpertherapie	Berl klin Wschr Nr. 21, S 481 1919
VILL, Über Haut- u Schleimhautblutung m. Knochenmarksschädig. u. tödl. Ausgang n. Salvarsan-Hg-Kollargolbehandl	Münch. Med Wschr. Nr 52. 1921
VOIGT, Biol Untersuch üb. koll Silber mittels einer neuen Methode z. Nachweis feinster Metallablagerungen	Dtsch. Med Wschr. Bd 40, S 488. 1914.

VOIGT, Untersuch ub d Verteil u d Schicksal d. koll Silbers im Säugetierkörper	Bioch Ztschr Bd 62, H 3/4, S 280 1914 „ „ Bd 63, H. 4, 5, 6, S 409 1914 „ „ Bd 68, H 5/6, S 477 1915 „ „ Bd. 73, H. 3/4, S 211 1916
VOIGT, Was für koll. Silber wird intrav injiziert?	Therap Monatsh Bd. 28, H 9 1914
VOIGT, Dunkelfelduntersuch über d Schicksal intrav injiz koll Silbers	Monatsschr f. Geb u Gyn Bd 41, S. 232 1915
VOIGT, Einige Richtlinien f d therap Verwendg d koll. Silbers	Münch Med Wschr. Bd 62, Nr 37, S 1247 1915
VOIGT, Was geschieht m. intraven injiz Kollarg ?	Monatsschr f. Geb u Gyn. Bd 44. 1916
VOIGT, Zur Kenntnis d koll Silbers u s therap Verwendg b Verwundeten	Dtsch Militärärztl Ztschr H 21/22 1917
VOIGT, Geschützte Silberhydr u ihr Verhalten gegen Elektrolyte	Bioch Ztschr Bd. 96 1919
VOIGT, Zur Frage der Protoplasmaaktivierung	Koll. Ztschr Bd 27, H 4, S 175 1920
VOIGT, Zur Kenntnis geschützter Silberhydrosole I—VI	Koll Ztschr Bd 29, S 91 1921 Koll Ztschr Bd 30, S 243 1922 Koll Ztschr Bd 34, S 333 1924 Koll Ztschr Bd 41, S 271. 1927. Koll Ztschr Bd 43, S 30 1927 Koll Ztschr Bd 45, S 319 1928
VOIGT u FRITZ Versuche m koll Metallen z Studium d Funktionsweise d. Nieren	Bioch Ztschr Bd 120, S 303 1921
VOIGT, Einige Bemerkgn z. d Aufsatz v VILL: „Über Haut- u Schleimhautblutungen mit Knochenmarksschädig. u tödl Ausgang nach Salvarsan-Hg-Kollargolbehandlg“	Münch Med Wschr. Nr 13, S 474. 1922
VOIGT, Zur Proteinkörpertherapie u z d. Frage d Bedeutg d Schutzkoll b Silberhydrosolen	Zentralbl f Gyn Bd 46, Nr 16, S 628 1922
VOIGT, Ein Verfahren z Charakterisieren v Schutzkoll u z Studium feinster Veränderungen in eiweißhalt. Flüssigkeiten.	Ztschr f exper Med. Bd 48, S 226 1925
VOIGT, Ein Verfahren z. genauen Charakteris. v Schutzkoll u verwandten Stoffen.	Koll. Ztschr Bd 38, S 73 1926
VOIGT, Beitr z Kenntnis d Verteilung koll Metalles i Säugetierorganismus	Virchows Arch. Bd. 25, S 851 1925

VOIGT, Ein Versuch, das Zustandekommen der oligodyn. Wirkg zu erklären — Klin Wochschr Bd 4, Nr 50 1925

VOIGT, Zur Frage d Giftigkeit d koll Silbers — Ztschr f exper Med Bd 52, S 33 1926

VOIGT, Zur Technik d Dunkelfelduntersuch unt Verwendg koll Metalle — Ztschr f Zellforsch u Mikrosk Anat Bd 3, S 229 1926

VOIGT, Experiment Arbeiten m koll Silber — Ztschr f exper Med Bd 54, S 219 1927

VOIGT u HEUMANN, Die Herstellung schutzkoll -freier gleichteil Silberhydrosole I—III — Ztschr f anorgan Chem Bd 164, S 409 1927 Bd 169, S 140 1928 Bd 173, S 27 1928

VRIESENDORP, Die physiol u therap Wirkg d. koll Silbers — Inaug -Dissert Leiden 1904 Ref Zentralbl f Gyn Nr 31 1905

WACHTER, Intraven Kollargoltherapie b Influenzapneumonie — Dtsch Med Wschr 44 1918

WARNECKE, Bestimmen d Ag -Gehaltes bei Argent proteïnicum u kolloidale — Apothekerztg Bd 29, S 943 1914

WEBER, Intravenöse Kollargolbehandlg — Dermat Wschr Bd 68 1919

WEICKSEL, Über die Lymphozytose — Münch Med Wschr Nr 51, S 1643 1921

WEICKSEL, Beeinfluss d Blutbildes d. Reizkörper — Vortr z Hundertjahrf dtsch Naturf u Ärzte in Leipzig v 17—24 9 1922 Ztschr f. klin Med Bd 96, H 4/6, S 372 1923

v WEIMARN, Über d Stabilitat disp Silberlsgn — Koll Ztschr. Bd 33, S 81 1923 Koll. Ztschr Bd 36, S. 55 1924

WEISER, Adsorption durch Niederschläge IV Akklimatisation. — Journ. Phys Chem Bd 25, S. 399 1921

WEISER u NICHOLAS, Einfluß d. Konzentration v Kolloiden auf ihre Ausfällung durch Elektrolyte — Journ Phys Chem. Bd 25, S. 742 1921.

WEISS, Ladungsbestimmung an Silberteilchen. — Phys Ztschr. Bd 12, S 630

WEISSMANN, Über Lysargin, ein neues koll Silber. — Therap Monatsh. Bd 21, S 234 1907.

WEITZ, Über d. Anwendg. d. elektr Kolloidmetalle b. Infekt.-Krankh — Med Klin. Nr. 9, S. 322 1909

WERLER, Lösliches u metallisches Ag als Heilmittel. — Dermat. Ztschr Bd 5, H. 3 1898.

WERLER, Die Bedeutg u d. Vorzüge d Kollargols f. d moderne Kriegschirurgie. — Med Klin. Bd 14. 1918.

WERNER u. v ZUBRZYCKI, Über d Beeinfluss. v. Opsonie durch Elektrarg — Münch. Med Wschr Nr. 11, S. 583 1913

WERNIC, Über d Therapıe d Erysıpels	Arch f Dermat u Syph H 4, S 238 1913
WIEGEL, Farbe des koll Sılbers	Koll Chem. Beıh. Bd 25 1927
WINKLER, Über d Beeınfluss d Blutes d koll Kupfer u koll Sılber.	Inaug -Dıssertatıon Erlangen 1922
WIRGLER, Über eın neues Sılberkoll Dispargen	Munch Med Wschr S 857 1915 Feldärztl Beılage
WISCHO, Über koll Sılber f Injektıons-zwecke	Pharmaz Post 1915
WITTE, Zur Behandl d. Grıppe m Kollargol	Dtsch Med Wschr. Bd 44, Nr 25, S 1250 1918
WÖHLER, Über d Verhalt eınıg Sılber-salze ım Wasserstoffgas	Poggendorfs Annal N F B 46, S 631 1839 Annal d Pharm. Bd. 30 1839
WOHLER, Über eıne neue Oxydatıons-stufe d Sılbers	Annal f prakt Chem Bd 18 1839
WÖHLER u. RAUTENBERG, Neue Sılber-oxydulsalze	Annal de Chem u Pharm Bd 114, S 119 1860
WOHLGEMUT, Untersuchungen üb d Diastasen	Bıoch Ztschr Bd 9 1908
WOLFF, Über d Wırksamk v Kollarg-Klysmen b sept. Prozessen.	Dtsch Med Wschr Bd 20, S. 944 1914
WOLFF, Sılberpräparate gegen Genıck-starre	Dtsch Med Wschr Bd 41 1915.
WOLFF, Zur Grıppetherapıe bes m Fulmargın	Dtsch Med Wschr Bd 44 1918
WOSSIDLO, Experımentalstudıen z. Kol-largolfüllung d Nıerenbeckens	Arch f klın Chır S 44 1914
WOUDSTRA, Dıe Wırkg eınıg Elektrolyte auf koll Sılberlösgn u d Prozeß d. Koagulatıon	Ztschr f physık Chem Bd 61 1908
WOUDSTRA, Über d. ınnere Reıbung koll Sılberlsgn	Ztschr f physık. Chem Bd 63, S 619 1908
WÜTERICH, Über kolloıdes Ag	Koll. Ztschr Bd 32, S 331
ZSIGMONDY, Zur Technologıe d Glases	Dınglers Polytechn Journ Bd 273 1889
ZSIGMONDY, Purpur	Lıebıgs Ann Bd 301, S 365 1898
ZSIGMONDY u AMBRONN, Über Pleo-chroısmus dopp brechend Gelat n Färb m Gold- u Sılberlsgn	Ber d kgl. sächs Ges d Wissensch Leıpzıg, Bd 91, Naturw Teıl, S 13 1899
ZSIGMONDY, Zur Erkenntnıs d. Kolloıde	1905
ZSIGMONDY, Über amıkroskop Gold-keıme	Ztschr f. physık Chem. Bd 56, S. 65 1906
ZSIGMONDY u. JOEL, Goldschutz u Fällung d Eıweıßkörper	Ztschr f phys Chem Bd 113, H 3/4. 1924.

ZSIGMONDY, Auslösg v silberhaltg Reduktionsgemischen d. koll Gold — Ztschr f physik Chem Bd 56, S 77. 1906.

ZSIGMONDY, Über ein neues Ultramikroskop. — Phys Ztschr Bd 14, S 975 1913

ZSIGMONDY u BACHMANN, Handhabg d Immersionsultramikroskops — Koll Ztschr Bd 14, S 281 1914

ZSIGMONDY, Kolloidchemie Lehrbuch d Koll Chemie — IV Aufl Leipzig 1925 Spamer

ZSIGMONDY u THIESSEN, Das koll. Gold — Koll. Forschung i Einzeldarstell Bd I Akad Verl-Ges Leipzig 1925

ZUMBUSCH, Kollargolbehandl. bei Gonorrhoe. — Dermatol Wschr. S 623 1918

ZWEIFEL, Über d Verbleib d Silbers nach Kollargolinjektion — Vortr z Hundertjahrf d Dtsch Naturf. u. Ärzte in Leipzig v 17—24 9 1922 Ref Klin Wschr Nr 4, S 185 1923.

Nachtrag.

(Während der Korrektur eingegangen)

BEAVEO u MULLER, Die Einwirkung von ultraviol Licht auf einige koll Goldsuspensionen. — Journ Amer chem Soc Bd 50, S 304.

GALECKI, Schutzkolloidfreie Silberkeimsole — Ztschr f anorg Chem Bd 170, S 45. 1928

SOELLNER, Koll. Edelmetalle — Metallwirtschaft Bd 7, S 480. 1928

Verzeichnis der im Text erwähnten Autoren.

ACHARD 95. — AGGAZOTTI 90 106. — AMBERGER 85. — AMBRONN 68. — ASKOLI 90 96. 97 — ASSMANN 96. 98. — AXENFELD 90 — BAILEY 9. — BAMBERGER 103 — BARUS 64. — BENDIG 103. — BERNHARDT 98 — v BIBRA 8 — BILLITZER 12. — BLEY 112. — BÖRJESON 87 — BOETTNER 95. 96 101. — BOURGUIGNON 90 95. 105 — BREDIG 11. 14 — CAREY LEA 11. 26 27. 28 29 52. 55 65. 66. 68. 76 77. — CARL 88. 90 — CASTORO 25 — CITRON 96 — COHN 98. 99. 107 — CORSALETTI 90. — CREDÉ 86 — CRISPIN 109. — CROOKES 98. — DEBYE 62. — DECKER 99. 103. — DIETRICH 96 — DONATH 95. — DRESER 116. 118. — v. DUNGERN 95 — ELLINGER 90. — ERLACH 23 63. — ERRERA 13. — EVERS 116. — FARADAY 8. 9. — FEDELI 90. — FOA 90. 106 — FOWLER 9. — FREUNDLICH 77. — FRICK

60. — Fried 63 — Fürth 14. — Gehm 95 — Gerasimow 55 — Gompei 90 105 107. — Gros 95 97. 106. — Grumme 97 — Gutbier 24 25 56 68 114 — Hahne 31 42 — Hamburger 13. 72 — Henri 90, 99 105 107 — Herzog 111 — Heumann 4 15 31 37. 39 60 72 74 — Hiege 57 70 74 — Hugounenque 56 — Izar 90. 96 97. — Jelke 101 — Joel 53 — Kamnitzer 101 — Kausch 111. — Kimura 17. — Kino 110 — Kirchner 68 — Kiyono 95 — König 117 — Kohlschütter 12 21 23 65 72. 74 — Kolle 90 104 — Koller 109. — Kopaczewsky 64 — Kroling 99 — Krondörfer 117 — Kutscherow 13 — Lang 70 — Lehmann 116 — Lenzmann 104 — Liesegang 69. — Loeb 110 — Loebl 103 — Loening 77 — Loiseleur 56. — Long 64. — Lottermoser 55 76 — Luetke 65 — Lumière 70. — Lüppo-Cramer 27 69. 70 — Mainnert 97 98 — Malarsky 64 — Marx 70 — v Meyer 76. — Müller 108 — Muthmann 10 77 — Naumoff 44. — Netter 103 — Neureiter 25 56 63 — Newbury 9 — Nissen 95 — Nordenson 12. 16 17 64 85 — v Notthaft 104 — Oberbeck 68 — O'Connor 95. 97 106 — Ostwald, Wo 73 — Paal 55 57 70 — Pappadà 55 78 — Paul 14 98 99 108 117 — Pauli 23. 25 56 63. — Perlach 63 — Petroff 95 107 — Pincussohn 91. — Plehn 89 — Poensgen 91. — Portig 90. 105 — Praetorius 101 108 — Prange 11. 29 — Rebière 14 — Reitstotter 57 70 74 — Ritz 104 — Riemer 110. — Roscher 111 — Rose 7. — Ruhland 12 — Saxl 95 — Schade 97 — Schaum 70 — Scherrer 62 — Schlee 99 106 — Schlossmann 97 98 — Schmidt 98. — Schneider 11 64 84 — Schorn 101 108 — Seidel 103 — Seyderhelm 96. — Seyewetz 70 — Stern 90 — Svedberg 7. 12. 13 16 78. 85 — Sven Oden 68 — Thiessen 52. — Thiessenhusen 14 — Tobler 109 — Torracca 98 — Traubenberg, Rausch von 13 — Treadwell 14 114 117 — Trebing 101. — Tschaschin 95 — Vanino 24 — Voigt 17/20 31 37 39 42 44 45 52. 53 56 60 71. 72 74 79. 80. 87 88. 90 91 93. 94 96 97 99 100 101 103 110. 112. 115 119 — v. Weimarn 24. — Werter 101 — Wischer 87 — Wöhler 8 — Woudstra 77 — Zsygmondy 1 31. 36 37 52/54 60. 68. 71 74 — Zweifel 99 106

Sachverzeichnis.

Acetat, Natrium — 56
-- des Diäthylaminoäthylmonoamids d Ölsäure 56
Adrenalin als Reduktionsmittel 56
Äther zur Herstellung äth Phosphorlösung 32
Akrolein als Reduktionsmittel 25, 56
Albumin als Schutzkoll u Reduktionsm. 55
—, Serum A — als Schutzkolloid 56
Alkalien bei d Darstell v koll Silber 39, 40, 44, 46, 55
Alkosol 84
Altern der Silber-Hydrosole 51
—, Bedeutung d. — f Schädigungen 111
Ameisensäure als Reduktionsmittel 56
Ammoniak, Reduktion b Anwesenh v A 46, 48.
Ammoniumformiat als Reduktionsmittel 56
Ammoniumnitrat, Koagulation durch — 27.
, — fraktionierte Koagulation 69, 78.
Anaphylaktische Erscheinungen nach Injekt v gesch koll S 96
Argoflavin, Gehalt des — an Ag.-Ionen 116 (Tab).
Argyrie 105, 109.

Bestrahlung, Darstellung v. S.-Solen durch — 16, 20, 57.
Blut, fällende Wirkung von — auf Kollargol 90
Blutfarbstoff, fällende Wirkung von — auf Kollargol 90.
Blutbild, Beeinflussung d — 95
Blutserum, Schutzwirkung von — 90
—, Reduktion v Silberoxydlösung durch — 93

Chlorsilber, ammoniakal Lösung 25
—, Darstellung von S.-Solen aus — 25
Cholsäure als Schutzkolloid 56

Desinfektionswirkung d koll S 96, 97, 98.
Dextrin als Reduktionsmittel 28, 55
Diäthylaminoäthylmonoamid 56
Diamino-4,4′ —diazooxyarsenobenzolmethylensulfoxylat 56
Dialyse 4, 5, 25, 57, 60
Diphenylaminreaktion 25
Dimethyl-p-Phenylendiamin 55
Dispargen 96
—, Farbwechsel 71, 91.
—, Koagulation d. — beim Verdünnen 81, 82
—, Reaktion des — mit Blutserum 91.
Dunkelfeldkondensor 4.
—, Untersuch mit — auf gespeichertes Silber 100

Eisenoxyd, Gehalt d. LEAschen S. an — 27.
Eisensulfat, zur Darstellung koll. S. nach CAREY LEA 26, 27.
Eiweißabbauprodukte als Schutzkolloid 89.
—, Lymphozytose nach Injekt. v — 95.
Elektrargol, Schädigung durch — 106, 107

Elektrokollargol 52, 53, 90, 112
—, Gehalt d — an Ag -Ionen 116 (Tab)
— wirkt nicht hämolytisch 90, 95
—, Leukozytose nach Injekt v. — 95
Elektrolyse 64
—, Darstellung v S -Hydrosolen durch — 12
Elektrolyte, Wirkung d — 28, 51, 53
—, Einfluß d — auf S -Hydrosole 64
—, Flockungswert f — 78
Elektrotitration, Bestimmen d Gehaltes an Ag -Ionen durch — 24, 117
Entwicklungshemmende Wirkung d koll S 98

Farbe d. Ag -Sols 73, 74
— des Silberpurpurs 60
— der S - Niederschläge beim Verdampfen im Hochvakuum 72
— der Submikronen 74
Ferrocyankalium, Einfluß auf die Farbe 70
Flockungswert für Elektrolyte 78
Formol als Reduktionsmittel 23, 24, 35, 36, 37, 46, 47, 109, 113
Formolgold 3, 53
Fremdkörper, Bedeutung von — fur die Solbildung 44, 45.

Gallensaure als Schutzkolloid 56
Gegenionen im S -Sol 63
Gelatinelösung 52, 55, 56, 58, 70
Gelatine als Schutzkoll 52, 55, 56, 58, 70, 91
—, Koagulation von Kollargol durch — 113
Gelatose als Schutzkolloid 56
Geräteglas, Jenenser 19, 20
—, Einfluß auf d. Farbe des S -Sols 22
Giftwirkung v koll Silber 105, 106, 107
Glas, gewöhnliches, Einfluß auf d Farbe des S -Sols 22
Glutin als Schutzkolloid 56
Glykocholsäure als Schutzkolloid 56
Glykogen als Schutzkolloid 56
Goldkeime 18, 19, 36, 37, 39, 40, 42, 50, 84
Gold, kolloides 1, 2, 3, 19, 36, 46, 51, 86
Goldsolreaktion 91
Gummi als Schutzkolloid 10, 18, 19, 57, 89, 103
—, Vermehrung der Megakaryozyten durch Injekt v — 95
—, Zusatz von — zu geschütztem Silber 96

Hämolyse durch gesch Silbersole 90
— bleibt aus b. Elektrokollargol 90.
Handelspräparate v koll Silber 88
—, Ag -Ionen-Gehalt d — 116 (Tab)
—, Charakterisieren v — 87
Harnsäureausscheidung, gesteigert d koll S 90, 96
Hydrazinhydrat als Reduktionsmittel 25, 33, 34, 35, 37, 40, 46, 47, 48, 56, 58
Hydrazinsulfat als Reduktionsmittel 33, 34, 37, 39, 46, 47, 48
Hydrochinonlösung, alkoholische, z Reduktion 70
Hydroxylaminchlorhydrat als Reduktionsmittel 25
Hydroxylionen, an S -Submikronen adsorbierte 64

Ionen, fremde 35
—, an S -Submikronen adsorbierte 63, 64
— -Gehalt, Veränderung d — beim Verdunnen v S -Hydrosol 64, 65, 116 (Tab.)
—, therapeut. Wirk der Silber- — in Silberhydrosolen 98, 99
—, Gehalt d Handelspräparate an Ag - — 116 (Tab)

Kaliumhydroxyd, Reduktion in Gegenwart v — 24
Kaliumkarbonat, Reduktion in Gegenwart v — 45
Katalytische Wirkung d koll S 97
Keimbildung 32
—, spontane 18, 36, 39
Keimlösung, Gold 18, 19, 36, 37, 39, 40, 42, 50
—, Silber 31, 32, 33, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 42, 44, 50
Keimmethode 31, 52, 73
Keimwirkung 18, 19, 20, 33
Koagulation 10, 11, 14, 17, 19, 26, 27, 29, 74, 76, 83, 88
— durch Elektrolyte 88
—, fraktionierte 68
—, teilweise 68
Kollargol 28, 81, 90, 91, 92, 95, 96, 97, 98, 101, 105, 106
—, Liquorreaktion mit — 91
—, Reaktion des — in Blutserum 91
—, Schutzkolloid d — 96
— -Klystiere 103
— -Salbe 101, 103
Kolloides Gold 1, 2, 3, 19, 36, 46, 51, 66
Kolloides Silber, durch el. Zerstäubung bereitet in Biolog u Therapie 90

Leberautolyse, gesteigert durch koll. S. 90
Leitfähigkeit, elektrische, v S.-Hydrosolen 64
— wird bedingt durch adsorbierte Elektrolyte 64, 65
Lüftung d. Ag.-Lösung 33
Lungenödem nach Injekt. v. koll S 90
Lysargin 96
—, Gehalt des — an Ag-Ionen 116 (Tab)

Magnesiumfunken zur Darstellung v Ag-Sol 57
Membranfilter 18, 32
Metallhydrosole, geschützte 59, 86
Methyl (Äthyl-) Zellulose als Schutzkolloid 56

Natrium, zitronensaures 26.
—, lysalbinsaures 55, 57, 70
—, protalbinsaures 55, 57, 70
Natriumacetat, Reduktion mit — 56
Natriumcitrat z Reduktion nach CAREY LEA 26.
Natriumkarbonat, Reduktion in Gegenw v — 24, 32, 33, 34, 35, 39, 40, 44, 45, 48
Natriumphosphat als Koagulationsmittel 29
Natriumhydroxyd 24, 26, 28.
Natron-Zellulose als Schutzkolloid 56
Nephritis nach Injekt v koll S 90.

Ölsäure bei Herstellung eines gesch S.-Sols 56
Oleosol v HEYDEN 85.
Organosole 84, 85.

Packungsdichte d Submikronen 74.
Peptisation 89
— v. Silberpurpur 60
Pflanzenschleime als Schutzkolloide 56
Phenylendiamin zur Darstellung von farbigen S-Hydrosolen 70.
Phosphor, Reduktion durch — 36, 39, 42
— -äther. Lösung als Reduktionsmittel 32, 39, 40.
Phosphorwasserstoff, Reduktion durch — 7.
Proteinsalze als Schutzkolloid 56.

Quarzkolben 19, 20
—, Einfluß auf d Farbe d Silber-Sols 22.
—, Einfluß auf d Solbildung 19, 20.
Quarzlampe, Bestrahlung z Darstellung von Ag-Solen 16, 18, 57

Raumerfüllung d Submikronen in koll S 66
Reduktion, Kap IV, V, VI, VII
—, Rückgängigmachen d. — 33
Reinigen d Ag-Hydrosols durch Dialyse 5, 11
— durch Wasserstoffstrom 22
Radiumstrahlen, Herstellung von S-Solen durch — 16
Rochellesalz 27
Röntgenstrahlen, Darstellung v. S-Solen durch — 16

Salzsäure 25
Schutzkolloid 10, 25, 27, 42, 51, 52, 53, 54, 55
—, Bedeutung d — für das Blutbild 95
—, Einfluß auf d Farbe des Sols 68, 70, 71, 91
—, Eiweißabbauprodukte als Schutzkoll 89
—, Gummi arab. als — 10, 18, 19, 57, 89, 103.
Schwefelwasserstoff bei d Reduktion nach KOHLSCHÜTTER 23
Siedetemperatur b d Reduktion 25, 34, 55
Silbercitrat 10
Silbergehalt d Hydrosole (Konzentration) 22, 40, 42
— der Handelspräparate 116 (Tab)
Silberionen, Beimengung in Solen 22
—, Gehalt an — 14, 17, 33, 42, 43, 116 (Tab)
—, Zunahme beim Verdünnen 42, 43, 48, 116 (Tab)
Silberhydratlosung, ammoniakal 55
Silberkarbonat, Bildung v — 44
Silberkeime 23, 32, 33, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 42, 50
Silber, kolloides, geschütztes 3, 4, 27, 28, 87
Silberniederschläge, Farbe der — beim Verdampfen im Hochvakuum 72
Silbernitrat 18, 19, 24, 25, 26, 27, 28, 32, 44, 55, 58, 59
—, ammonik Lösg 25
Silberoxydul 8, 9, 10, 11
Silberpurpur, Farbe des 60
Silbersole, Darstellung durch Bestrahlen 16, 17, 18, 19, 20, 85
—, — Elektrolyse 12
—, — el Zerstäubung 11, 12, 13, 14, 37, 85
—, — Zerstäubung im Hochvakuum 13, 14
—, Darstellung durch Redukt mit Acrolëin 25
—, — — äther Phosphorlös 32
—, — — CO 23
—, — — Dextrin 28
—, — — Formalin 23, 24, 34
—, — — Hydrazinhydrat 25, 33, 34
—, — — Hydrazinsulfat 33, 34
—, — — Phosphor 8
—, — — Phosphorwasserstoff 7
—, — — Tannin 28, 29.
—, — — Wasserstoff 9, 10, 21, 22, 23
Silbersole, ungeschützte 42, 43, 46.
—, geschützte 68
Silberspiegel 22, 42, 48
—, Leitfähigkeit d — 65
Stabilisieren v S-Hydrosolen 51, 52.
Stärkeverbindung, xanthogensaure als Schutzkolloide 51
Stickstoffausscheidung, Steigerung der — nach Injekt v koll. S 97

Strahlen, Radium- 16
—, Röntgen- 16
—, Ultraviolette 16, 17, 18, 19, 57
Sulfit-Zellulose als Schutzkolloid 56

Tannin als Reduktionsmittel 28, 29, 55
Teilchen, Änderung d — im Blutserum 93, 94
—, Farbe blau 35, 36, 37, 46, 48, 57
—, Farbe bunt 24, 31, 46
—, gleichfarbig 32, 35, 36
—, Form-, Raumerfüllung d — in koll S 66
—, regulär 31, 42, 73, 74
—, irregulär 31, 73, 74
—, Größe 5, 6, 32
—, Bestimmen d — 62, 63
—, bestimmte — zu erzielen 38, 39, 40, 42
—, —, gleiche 36, 38
—, —, ungleiche 35
—, Ladung 63
—, Lagerung d — zueinander 66
—, Struktur d — 62
—, Vergröberung, siehe Koagulation
—, Zahl d koll S. 38, 39, 44, 46, 58, 59
Therapeutische Verwendung d koll. S. 100, 101, 102, 103, 104
— gegen Infektionskrankh. 104.
— in d Ophthalmologie 101
— gegen Schnupfen 101
— gegen Syphilis 104
— in d Urologie 101

Titration, elektrometr d Silbersole 42, 43, 48, 116 (Tab)
— d Silberpurpurs 61
Toleranz, Steigerung d — nach intraven Injekt v koll S 90
Trypsin, verstärkte Wirkung des — durch koll S 91

Ultrafiltration 18, 19, 24, 57
Ultramikronen 44, s Teilchen!
Ultramikroskop 5, 6, 32, 58, 59
Umladung eines S-Hydrosols 64
Unterphosphorige Säure 25
Uviolglas 19

Versuche, biologische 55
—, therapeutische 55
Vitale Speicherung d koll S 99, 100

Wachstum d S-Submikr, reguläres 50, 58
—, irreguläres 48, 58
Wasserstoff 21, 22, 23
Wasserstoffstrom 23, 42
Wasserstoffsuperoxyd, Bestrahlen 17
—, Keim-Methode 35, 36, 37
Wollfett, Organosol in — 85

Zinkammoniaklösung 26
Zinkhydroxyd 26
Zinnsäurehydrosol zur Darstellung von Silberpurpur 60
Zitronensäure 27.

KOLLOIDFORSCHUNG IN EINZELDARSTELLUNGEN

Herausgegeben von R. Zsigmondy

Band I. **Das kolloide Gold** Von R. Zsigmondy u. P. A. Thiessen, Gottingen 1926 X und 229 Seiten mit 11 Abbildungen. Preis geh M 11.70, gebunden M 14.—

„Der vorliegende Band behandelt das kolloide Gold und hat mit Recht als Musterbeispiel dafür zu gelten, wie solche Einzeldarstellungen abzufassen sind“ *Chemiker-Zeitung*

Band II **Das kolloide Gold in Biologie und Medizin** Die Goldsolreaktion im Liquor cerebrospinalis. Von Dr Ernst Joel 1926 VIII und 115 Seiten mit 21 Abbildungen. Preis geh M. 6.—, geb M. 7 50.

„ein vorzüglicher, klärender und kritischer Führer durch die bisher sehr widerspruchsvolle Literatur über das kolloide Gold.“ *Ber uber d ges Biologie*

Band III. **Einfuhrung in die Chemie der Polymeren Kohlenhydrate.** Ein Grundriß der Chemie der Starke, des Glykogens, der Zellulose und anderer Polysaccharide. Von P Karrer, o. Prof an der Universitat Zurich IX und 285 Seiten Preis geh. M 13.—, geb M 16 —

„The volume can be heartily recommended to all workers in the field of polysaccharide chemistry“ *J of Americ chem. Soc*

Band IV. **Pyrosole.** Das kolloide Phanomen in der gluhend flussigen Materie und seine Erstarrungszustande Von Richard Lorenz und Wilhelm Eitel. X und 290 Seiten Mit 22 Figuren im Text und 22 Tafeln Preis brosch M 18 —, geb M 20 —

„Das schön und anregend geschriebene und mit großer Sorgfalt ausgestattete Buch wird der Chemiker und der Mineraloge mit gleich großem Interesse und gleich großer Freude lesen“ *Z f physik Chemie*

Band V. **Das Polarisationsmikroskop** Seine Anwendung in der Kolloidforschung und Färberei Von Prof Dr H Ambronn und Dr. A Frey. X und 195 Seiten mit 48 Abbildungen und 1 farbigen Tafel. Preis broschiert M 12 —, geb M 13 80

„Es ist außerordentlich zu begrüßen, daß Ambronn seine im Laufe eines Menschenalters erprobten didaktischen Erfahrungen bei leichtverstandlicher Darstellung in diesem Buch niedergelegt hat.“ *Naturwissenschaften*

Band VI **Katalyse mit kolloiden Metallen.** Von Walter Huckel, Privatdozent an der Universitat Gottingen. VIII und 86 Seiten mit 10 Abbildungen Preis brosch. M 5 —, geb M 6 —

„Das Buch, das durchweg flüssig und anregend geschrieben ist, kann sowohl als praktische Anleitung wie zur theoretischen Orientierung bestens empfohlen werden“ *Z f angew Chemie*

Band VII **Adsorption und Kapitalkondensation.** Theorien der Adsorption und Kapillarkondensation von Gasen und Dampfen an festen Oberflachen und porosen Korpern von Erich Huckel, Privatdozent fur Physik an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zurich. VIII u. 308 Seiten Mit 34 Abbildungen. Preis brosch. M. 18.—, geb M 20.—

In dieser Monographie wird versucht, die bisher von den verschiedenen Forschern von verschiedenen Gesichtspunkten aus behandelten Erscheinungen der Adsorption und Kapillarkondensation von einem möglichst einheitlichen Standpunkt aus darzustellen und die verschiedenen Theorien kritisch abzuwägen. Entsprechend dem heutigen Stande unserer Kenntnisse beschränkt sich die Monographie auf die Behandlung von Gleichgewichtszuständen Es werden hierbei einerseits die allgemeinen theoretischen Gesetzmäßigkeiten entwickelt, andererseits eine molekulartheoretische Behandlung unter Zugrundelegung der neueren Vorstellungen über die elektrische Natur der Molekularkräfte durchgeführt, um zu einer rationellen Grundlage für die Betrachtung der in ihren Einzelheiten sehr mannigfaltigen Erscheinungen zu gelangen, Erscheinungen, die nicht nur von allgemeinem wissenschaftlichen Interesse sind, sondern auch in der Technik eine große Bedeutung erlangt haben

---

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H , LEIPZIG